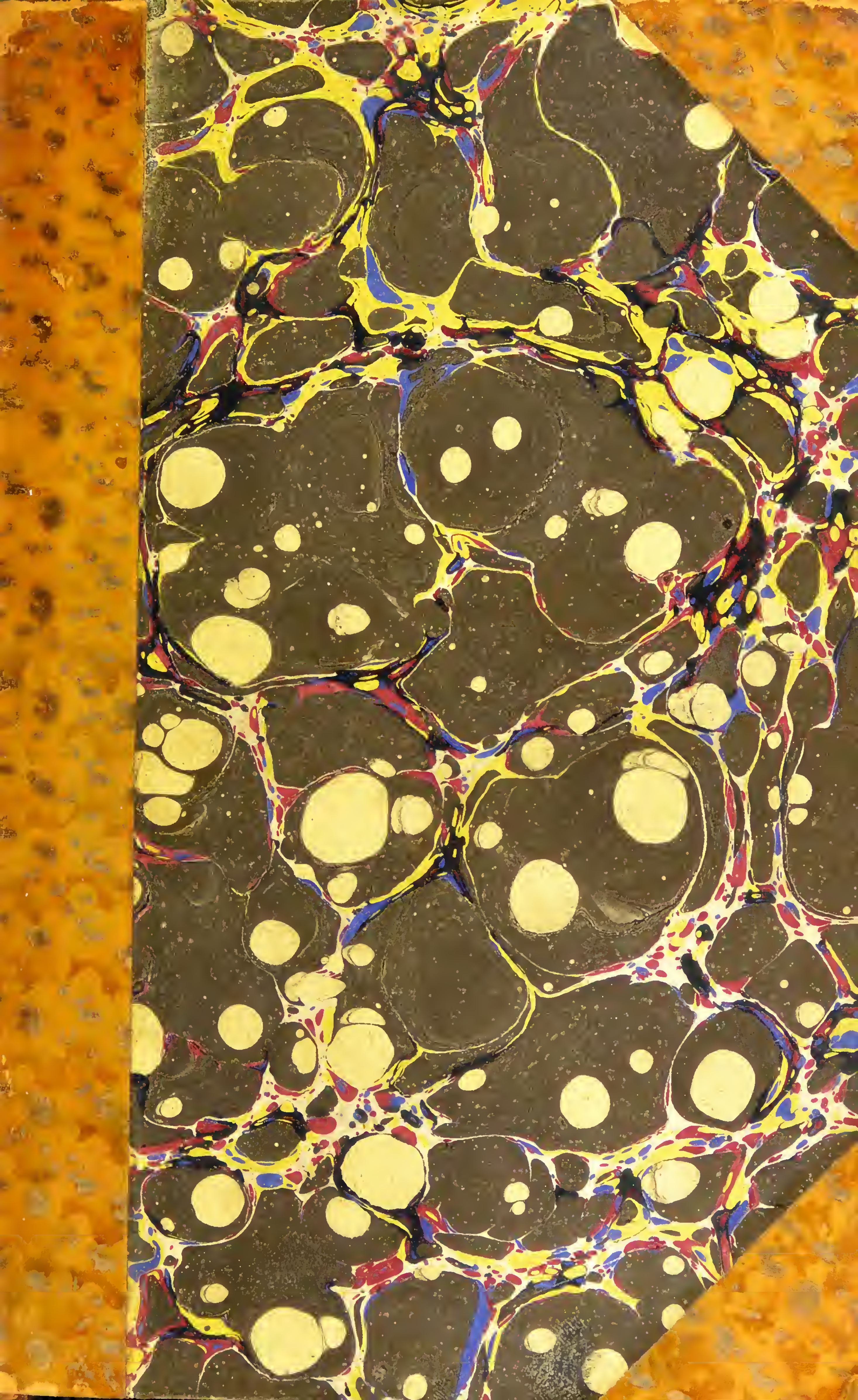
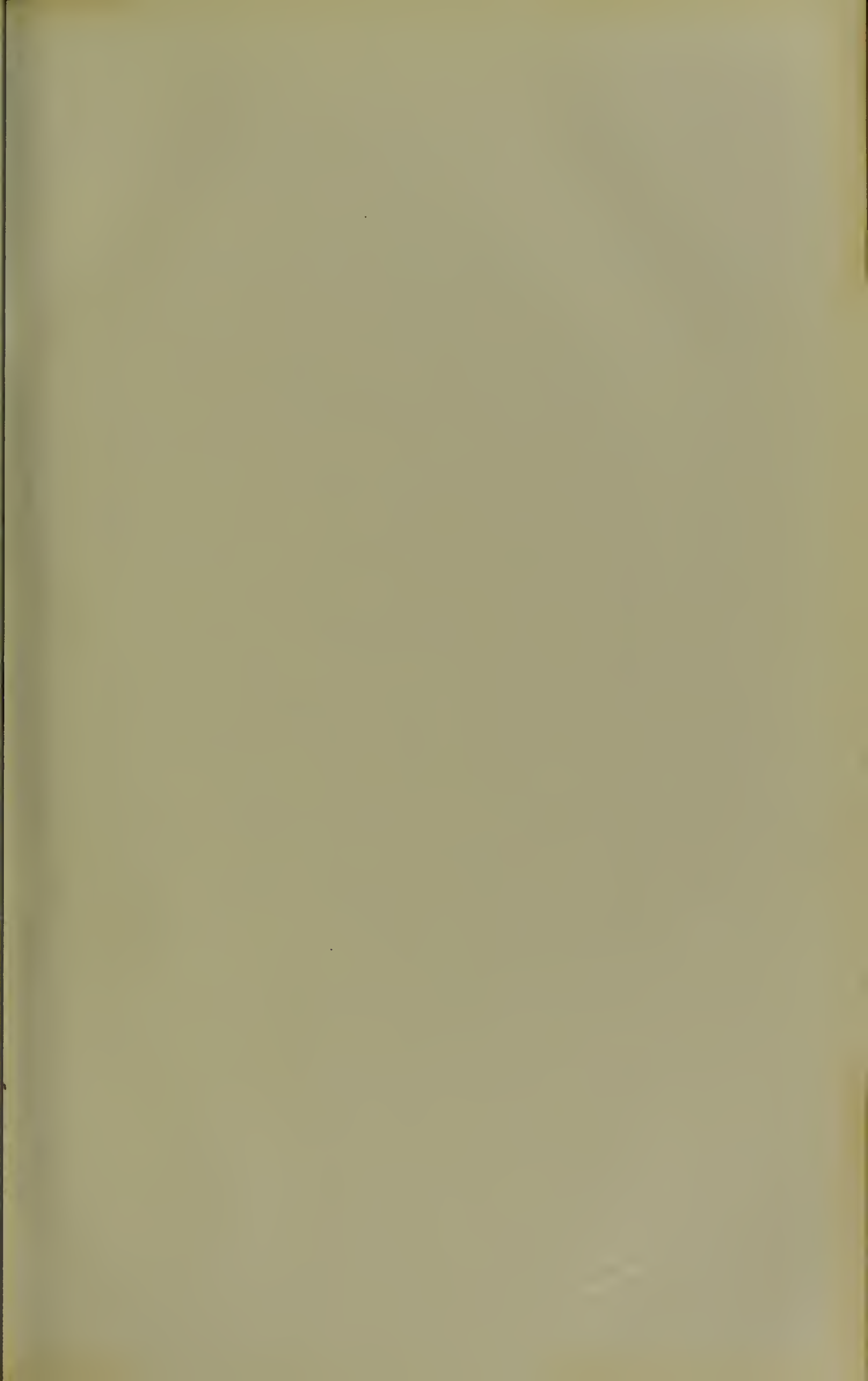
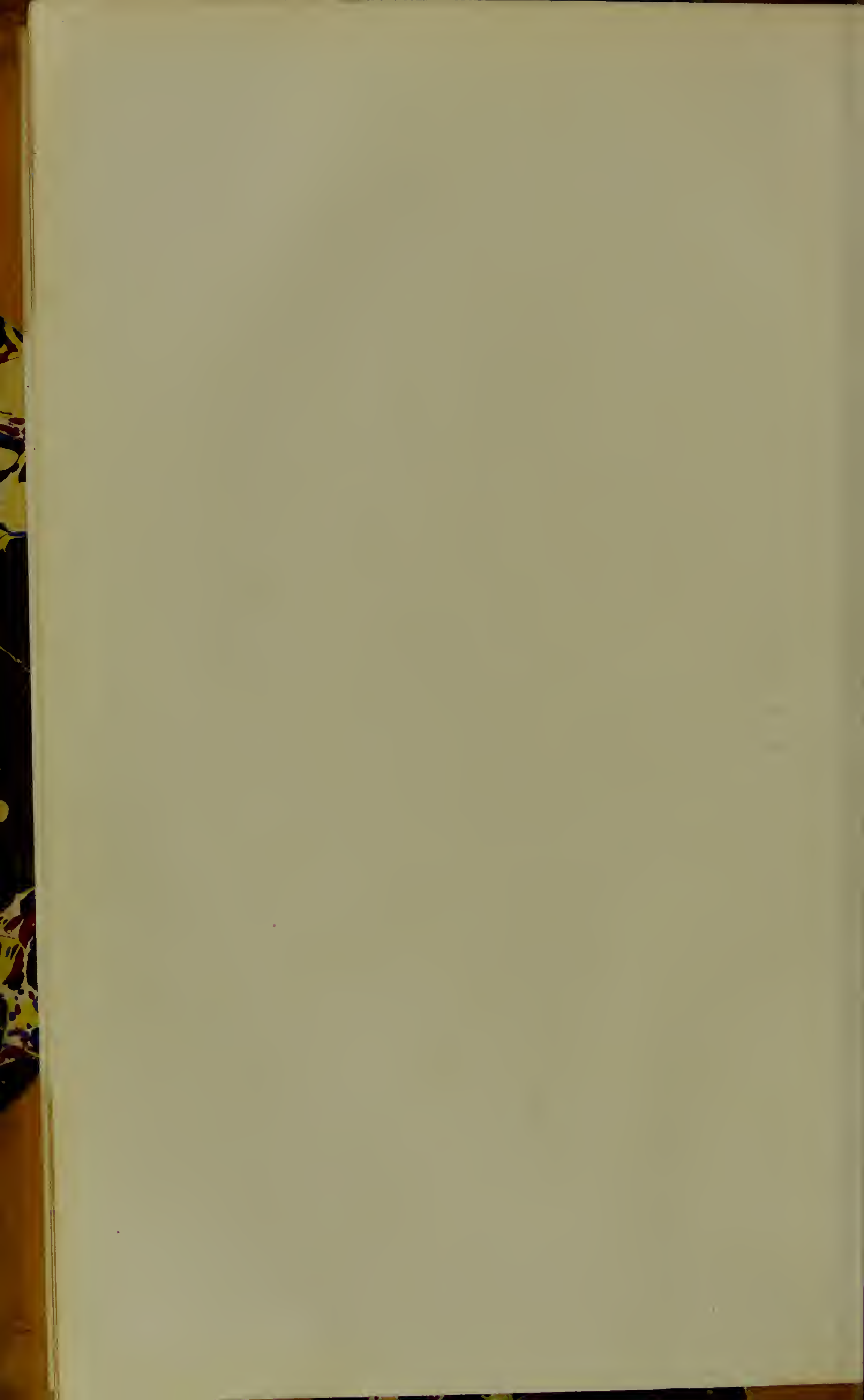








TIEMANN-GÄRTNER'S HANDBUCH

DER

UNTERSUCHUNG UND BEURTHEILUNG

DER

WÄSSER.

ZUM GEBRAUCH

FÜR APOTHEKER, ÄRZTE, CHEMIKER, FABRIKANTEN, MEDICINALBEAMTE UND TECHNIKER.

BEARBEITET VON

DR. G. WALTER, UND DR. A. GÄRTNER,

CHEMIKER IN FREIBURG IM BREISGAU,

O. Ö. PROFESSOR DER HYGIENE IN JENA.

VIERTE

VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE

AUFLAGE.

MIT 40 HOLZSTICHEN UND 10 CHROMOLITHOGRAPHISCHEN TAFELN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1895.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Die von Kubel im Jahre 1866 verfasste kurze Anleitung zur Prüfung des Wassers ist schon in der von Tiemann und Gärtner bearbeiteten dritten Auflage zum Handbuch der Trinkwasseranalyse herangewachsen. Durch Hinzufügen der wichtigeren Prüfungsmethoden der Mineralwässer und der Schmutzwässer versuchten wir, die vierte Auflage zu einem Handbuch für die gesammte Wasseruntersuchung zu machen. Diese Absicht und der Wunsch, in dem neuen Werke die zur Zeit besten Prüfungsmethoden zu vereinigen, machten die Aufnahme einer Reihe neuer, sowie die Abänderung und Ausschaltung einiger älterer Methoden nothwendig.

Bei der Auswahl der in das Buch aufzunehmenden Methoden haben wir denjenigen den Vorzug gegeben, welche uns nach den mittelst vergleichender Bestimmungen gewonnenen eigenen Erfahrungen in Bezug auf Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit der Resultate den Zwecken der praktischen Wasseranalyse am meisten zu entsprechen schienen. Die Gründe für die Aufnahme oder Ablehnung neuer oder abgeänderter älterer Verfahren sind wie früher in den kritischen Bemerkungen der einzelnen Abschnitte erläutert worden.

Wir glaubten einem Bedürfniss zu entsprechen, indem wir der Beurtheilung der Trink- und Gebrauchswässer, der natürlichen und künstlichen Mineralwässer, der zu gewerblichen Zwecken dienenden Wässer, der Fischwässer und der durch Abwässer verunreinigten Flüsse eine besondere Aufmerksamkeit schenkten. Die Abhandlung der für die Begutachtung der Genusswässer maassgebenden Fragen hat eine von der früheren etwas

abweichende Fassung angenommen, weil diese in einigen Punkten mit den Erkenntnissen der neueren Hygiene nicht mehr im Einklange stand.

Wir haben uns bestrebt, das reichliche Material möglichst übersichtlich anzuordnen. Dem mit Wasseruntersuchungen weniger Vertrauten dürfte die schon in die dritte Auflage aufgenommene und bewährte kurze Anleitung zum Nachweis gröberer Verunreinigungen des Wassers auch in Zukunft gute Dienste leisten. Wir haben sie daher in etwas erweiterter Form anhangsweise wieder zum Abdruck gebracht.

In Folge seiner vielseitigen wissenschaftlichen Thätigkeit hat sich Herr Prof. F. Tiemann an der Bearbeitung der vorliegenden Auflage des Buches nicht mehr betheiligen können und sie dem Einen von uns (Walter) übertragen, wofür ihm derselbe auch an dieser Stelle seinen verbindlichsten Dank ausspricht. Die Prüfung der chemischen Methoden hat Letzterer im chemischen Laboratorium der medicinischen Facultät der Universität zu Freiburg i. Br. (Prof. Baumann) ausgeführt.

Noch erübrigt, den Herren Verlegern für die grosse Sorgfalt, die sie dem Druck des Werkes widmeten, gebührenden Dank auszusprechen.

Freiburg i. Br. und Jena, im August 1895.

Georg Walter. August Gärtner.

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Die jetzt so häufig geforderte Untersuchung von Wasser zu technischen Verwendungen oder von Trinkwasser machte es wünschenswerth, eine Zusammenstellung der Methoden zu haben, mittelst deren die wichtigeren Bestandtheile eines Wassers quantitativ rasch und doch genau zu bestimmen sind, um im Stande zu sein, über die Brauchbarkeit desselben für bestimmte Zwecke entscheiden zu können. Solche Bestimmungsmethoden konnten nur maassanalytische sein, und habe ich in vorliegender „Anleitung“ versucht, die dazu brauchbaren ausführlich mitzutheilen und durch herbeigezogene Beispiele ihre Anwendung noch zu erleichtern, so dass selbst derjenige, welcher auch weniger mit maassanalytischen Arbeiten vertraut ist, mit Hülfe dieser Anleitung leicht im Stande sein wird, ein Wasser so weit zu untersuchen, als nöthig ist, um sich eine Ansicht über die Brauchbarkeit desselben zu verschaffen. Für einige Bestandtheile, so für Salpetersäure, Ammonverbindungen, ist nur eine qualitative Nachweisung gegeben, weil eine einfache quantitative Bestimmungsmethode derselben noch fehlt. Die angeführte ältere Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers ist der neueren nach meinen Erfahrungen vorzuziehen, die Bestimmung der organischen Substanzen nach der von mir wesentlich veränderten Methode ist jetzt eine leicht ausführbare.

Braunschweig, im October 1866.

W. Kubel.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Das kleine Buch hat eine Reihe von Jahren im Buchhandel gefehlt; der Verfasser der ersten Auflage war durch eine veränderte Lebensstellung an der Bearbeitung einer neuen Ausgabe verhindert worden. Auf seinen Wunsch, unter seiner Mitwirkung und im Einverständniss mit den Herren Verlegern habe ich diese Bearbeitung übernommen. Dieselbe fällt in eine Zeit, in welcher die Wichtigkeit der chemischen Untersuchung der natürlichen Wässer und namentlich des Trinkwassers wohl noch mehr als früher erkannt wird, in welcher aber die Meinungen über die dabei einzuschlagenden Wege eben so sehr von einander abweichen.

Besonders die Bestimmung der Härte, welche in technischer Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, die Bestimmungen der Schwefelsäure, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, des Ammoniaks und der organischen Stoffe, kurz der Substanzen, welche fast immer von ungehörigen Zuflüssen aus Senkgruben und Rinnsteinen etc. herstammen und welche entweder selbst schädliche Verunreinigungen des Wassers sind oder eine solche Verunreinigung mindestens anzeigen, haben stets erneute Discussionen hervorgerufen. Eine vergleichende genaue Prüfung der für die Bestimmung dieser Substanzen vorgeschlagenen verschiedenen Methoden war durchaus wünschenswerth, ja nothwendig bei der neuen Bearbeitung eines Buches, welches speciell von der chemischen Untersuchung der natürlichen Wässer handelt. Diese Prüfung der Methoden habe ich so genau und eingehend ausgeführt, als dies die Reichhaltigkeit des vorliegenden Materials

und die begrenzten Kräfte des Einzelnen gestatteten, und meine Bearbeitung auf die dabei erhaltenen Resultate gestützt.

Hinreichende Genauigkeit der Resultate, Einfachheit der vorzunehmenden Operationen, so wie möglichste Beschränkung der äusseren Hülfsmittel bedingen den Werth und die allgemeine Anwendbarkeit einer analytischen Methode; von diesen Gesichtspunkten aus habe ich die Auswahl der zu beschreibenden Verfahren getroffen.

Auch von der vergleichenden Prüfung mussten natürlich die Bestimmungsweisen ausgeschlossen bleiben, welche ihrem Wesen nach den obigen Anforderungen von vornherein selbst nicht annähernd entsprachen; aus diesem Grunde wenigstens kann der von mir angestellten Untersuchung der Vorwurf der Unvollständigkeit nicht gemacht werden.

Bei der Prüfung der verschiedenen, für die Bestimmung einer einzelnen Substanz, z. B. der Salpetersäure, der Schwefelsäure, des Ammoniaks etc., vorgeschlagenen Methoden ergab sich häufig, dass die letzteren verschiedene Vortheile und Nachtheile besassen, so zwar, dass die Vortheile einer dieser Methoden nicht so überwiegende waren, um ihr im Sinne der oben präcisirten Erfordernisse eines guten analytischen Verfahrens unter allen Umständen vor allen übrigen den Vorzug zu geben; in solchen Fällen habe ich, wenn die gleichzeitig zu Tage getretenen Nachtheile der einen oder anderen Methode die allgemeine oder möglichst allgemeine Anwendung derselben bei Wasseruntersuchungen nicht hinderten, oder wenn diese Nachtheile durch eine zweckmässige Abänderung des Verfahrens zu beseitigen waren, die verschiedenen Methoden neben einander beschrieben, zugleich aber die Bedingungen, unter denen sie gute oder genügende Resultate geben, und den Grad der Genauigkeit der letzteren festzustellen versucht.

Wie mein Freund Kubel in der ersten Auflage, so habe auch ich bei der neuen Bearbeitung den schneller auszuführenden maassanalytischen Verfahren, wo dies irgend anging, den Vorzug vor den längere Zeit in Anspruch nehmenden gewichtsanalytischen Methoden gegeben; nur erschien es mir wünschenswerth, bei der Beschreibung der quantitativen Methoden möglichst alle gewöhnlich oder häufig in den natürlichen Wässern vorkommenden

Substanzen, deren quantitative Bestimmung eventuell verlangt werden kann, zu berücksichtigen. Da, wo es einfache volumetrische Verfahren nicht gab (Bestimmung der Kieselsäure, Bestimmung der Alkalien u. s. w.), musste ich natürlich auf die ponderalen zurückgreifen.

Die Beschreibung von Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mangans und Bleies, für welche qualitative Prüfungsverfahren angegeben sind, habe ich unterlassen, weil man bei Untersuchungen der gewöhnlichen Wässer nur äusserst selten in die Lage kommt, diese Metalle quantitativ bestimmen zu müssen, in einem solchen Falle aber ausführliche Lehrbücher der analytischen Chemie zur Verfügung stehen werden.

Die Erläuterung der Methoden habe ich von der Beschreibung der zweckmässigen Ausführung derselben meist getrennt, um das Verständniss der ersteren und das Arbeiten nach den gegebenen Vorschriften zu erleichtern.

Das kleine Buch ist in der zweiten Ausgabe durch Einschaltung neuer Capitel (Berechnung der Analysen, die erforderlichen Eigenschaften eines guten Trinkwassers u. s. w.) vielfach vermehrt und da, wo dies nöthig erschien, mit Holzstichen ausgestattet worden. In dem ersten der angeführten Capitel (Berechnung der Analysen) habe ich die inneren Gründe entwickelt, welche die Existenz bestimmter Verbindungen im Wasser andeuten.

Bei der Anordnung des Stoffes haben mich ausschliesslich Rücksichten der Zweckmässigkeit geleitet; ich habe zuerst einen Begriff von der Natur der verschiedenen Wässer (Regenwasser, Brunnenwasser etc.), der darin gewöhnlich vorkommenden Substanzen und Verunreinigungen zu geben versucht, danach das Einsammeln einer Durchschnittsprobe, die qualitative und quantitative Prüfung u. s. f. folgen lassen. Bei letzterer sind die häufig vorkommenden Bestimmungen, bei der Beschreibung der für die Bestimmung einzelner Substanzen angeführten verschiedenen Methoden diejenigen, welche die meisten Vortheile bieten, voran gestellt.

Die Herren Joseph Bendix, Carl Osterland und Siegbert Reymann haben mich bei der Untersuchung der verschie-

denen Methoden thatkräftig unterstützt; ich bin diesen Herren für die mir geleistete werthvolle Hülfe, den Herren Verlegern des Werkchens aber für die grosse Bereitwilligkeit, mit welcher sie durch noch während des Druckes angestellte Untersuchungen nothwendig gewordene, oft schwierige Veränderungen im fertigen Satze zugelassen haben, zu grossem Danke verpflichtet.

Berlin, im Januar 1874.

Ferd. Tiemann.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das durch diese Zeilen von Neuem einzuführende Werk handelt nach wie vor von den Methoden der Wasseruntersuchung.

Die beiden ersten Auflagen haben sich des Beifalls der betheiligten Kreise zu erfreuen gehabt.

Wasseruntersuchungen werden zu sehr verschiedenen Zwecken ausgeführt und sind zumal zu verschiedenen Zeiten von mannigfaltig verschiedenen Gesichtspunkten aus unternommen worden. Demgemäss kommt bei Wasseruntersuchungen eine grössere Anzahl von Methoden in Frage. Die Ausbildung und Vermehrung derselben hat den im Laufe der Jahre anders und grösser gewordenen Anforderungen entsprochen.

Zur Zeit der ersten beiden Auflagen stand die chemische Seite der Wasserfrage so sehr im Vordergrunde, dass darin fast ausschliesslich chemische Methoden zu berücksichtigen waren. Die wissenschaftlichen Erfahrungen der Neuzeit und besonders die auf dem Gebiete der Bakteriologie gemachten bedeutungsvollen Entdeckungen Robert Koch's haben gezeigt, dass bei Wasseruntersuchungen auch mikroskopische und bakteriologische Methoden die ernsteste Beachtung verdienen.

Wir haben uns zur Bearbeitung der vorliegenden Anleitung zur Wasseruntersuchung vereinigt, um den soeben erwähnten verschiedenen Richtungen in möglichst gleicher Weise gerecht zu werden. Der eine von uns (Tiemann) hat den chemischen Theil und der andere (Gärtner) den mikroskopisch-bakteriologischen Theil verfasst; die Bearbeitung beider Theile ist jedoch insoweit eine gemeinsame gewesen, als das der einheitliche Charakter des Buches erheischte. Der dritte Theil (Beurtheilung der chemischen und mikroskopisch-bakteriologischen Befunde)

ist durchaus gemeinsam und aus eingehenden Erörterungen zwischen uns hervorgegangen. Wir haben unser Werk als dritte Auflage der Kubel-Tiemann'schen Monographie bezeichnet, weil bei Ausführung desselben die in den früheren Ausgaben bewährten Grundsätze von uns wiederum befolgt worden sind, und weil der chemische Theil sich direct an die zweite Auflage anschliesst. Den seit dem Erscheinen derselben gemachten Fortschritten und den Anforderungen der Neuzeit Rechnung tragend, ist allerdings auch dieser Theil z. B. in der Einleitung, in den Capiteln über die Bestimmung der festen Rückstände, des Chlors, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, der organischen Substanzen u. s. f. von uns vielfach umgestaltet und durch Einschaltung neuer Capitel, z. B. Bestimmung des Sauerstoffs, des Bleies, Zinks u. s. f., ergänzt worden. Wir haben dabei an dem Grundsatz festgehalten, nur solche Verfahren aufzunehmen, über deren Bedeutung und Tragweite wir uns vorher durch eigene Versuche Aufschluss verschafft hatten und deren Werth und Anwendbarkeit durch Genauigkeit der Resultate, Einfachheit der vorzunehmenden Operationen und möglichst geringe dazu erforderliche äussere Hülfsmittel bedingt werden.

Der mikroskopisch-bakteriologische Theil (II. Theil) und die Beurtheilung der chemischen und mikroskopisch-bakteriologischen Befunde (III. Theil) sind vollständig neu hinzugekommen.

Da für manche Untersuchungen ein allgemeiner Ueberblick über die in einem Wasser vorkommenden gelösten und schwebenden Bestandtheile genügt, haben wir eine kurze Anleitung zur Auffindung gröberer Verunreinigungen des Wassers an den Schluss des Werkes gesetzt, welche, wie wir hoffen, Minder-geübten das Eindringen in praktische hydrologische Studien erleichtern wird.

Die dritte Auflage steht auf viel breiterer Grundlage als die beiden früheren Ausgaben und ist in dem erläuterten Sinne ein durchaus selbständiges Werk.

Da bei der Neuheit der bakteriologischen Wissenschaft ihre für die Wasseruntersuchung wichtigen Errungenschaften noch nicht in weiteren Kreisen ausreichend bekannt geworden sind, so haben wir geglaubt, dieselben ausführlicher darlegen zu

müssen, bevor wir auf die Beschreibung der mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungsmethoden eingehen konnten. Die rasche Entwickelung der Bakteriologie während der letzten Jahre und das Bekanntwerden immer neuer wichtiger Thatsachen auf diesem Gebiete der Forschung haben den Abschluss des Werkes verzögert und noch während der Drucklegung erhebliche Ergänzungen nothwendig gemacht.

Wir sind der Verlagsbuchhandlung für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie die genannten, im sachlichen Interesse nothwendig gewordenen, für die Druckerei oft lästigen Veränderungen im fertigen Satz zugelassen hat, sowie für die grosse, auf eine geeignete Ausstattung des Werkes mit Holzstichen und chromolithographischen Tafeln verwendete Mühe zu bestem Danke verpflichtet. Wir danken ferner verbindlichst Herrn Geh. Rath Prof. Dr. Robert Koch für die gütige Ueberlassung einiger Zeichnungen aus seiner werthvollen Sammlung und dem Generalarzt der Kaiserlichen Marine, Herrn Dr. Wenzel, für die freundlichst gestattete Benutzung der bewährten Anleitung für die Versorgung der Schiffe mit Trinkwasser. Die Herren DDr. Peter Knudsen, Paul Krüger und Adolf Spilker haben uns bei der experimentellen Prüfung der chemischen Methoden mit anerkennenswerthestem Eifer und grossem Geschick unterstützt; auch diesen Herren sagen wir an dieser Stelle nochmals freudigen Dank.

Berlin und Jena, im Januar 1889.

Ferd. Tiemann. Aug. Gärtner.

INHALTSVERZEICHNISS.

I. Chemisch-physikalischer Theil.

II. Mikroskopisch-bakteriologischer Theil.

III. Die Beurtheilung der Wässer.

Anhang.

Erklärung der Tafeln.

Die Abbildungen sind nach Präparaten gemacht, welche bis auf die besonders hervorgehobenen von dem Einen von uns gefertigt sind. Zur Verwendung kam ein Mikroskop von Zeiss. Systeme und Oculare wurden in folgender Weise combinirt: Homog. Immersion $^1/_{12}$ und Ocular II = 500fache Vergrösserung; Objectiv DD und Ocular II = 230fache Vergrösserung; Objectiv AA und Ocular IV = 100fache Vergrösserung.

Tafel I, Nr. 1. Quarzkörnchen, 500fache Vergr.
„ 2. Eisenrost, 500fache Vergr.
„ 3. Schwefeleisen, 500fache Vergr.
„ 4. Holzkohlenstückchen, 500fache Vergr.
„ 5. Pflanzenhaar, 500fache Vergr.
„ 6. Pflanzenpartikel (von Getreide), 500fache Vergr.
„ 7. Spiralgefäss (aus Kohl), 500fache Vergr.
„ 8. Strohpartikelchen mit der Oberhaut, 230fache Vergr.
„ 9. Nadelholzstückchen mit Tüpfelzellen, 230fache Vergr.
„ 10. Calciumcarbonat aus langsam verdunstetem Tropfen, 100-fache Vergr.
„ 11. Calciumcarbonat aus rasch verdunstetem Tropfen, 100fache Vergr.
„ 12. Chlornatrium aus langsam verdunstetem Tropfen, 100fache Vergr.
„ 13. Chlornatrium aus rasch verdunstetem Tropfen, 100fache Vergr.
„ 14. Magnesiumsulfat aus langsam verdunstetem Tropfen, 100-fache Vergr.
„ 15. Magnesiumsulfat aus rasch verdunstetem Tropfen, 100fache Vergr. Das Magnesiumcarbonat giebt, ob rasch, ob langsam verdunstet, dasselbe Bild.
„ 16. Calciumsulfat aus langsam verdunstetem Tropfen, 100fache Vergr.
„ 17. Calciumsulfat aus rasch verdunstetem Tropfen, 100fache Vergr.

Tafel II, „ 18. Verschiedene Fasern, Pflanzentheile u. s. w., 500fache Vergr.
„ 18a. Wollfaser,
„ 18b. Baumwollfaser,
„ 18c. Flachsfaser,
„ 18d. Hanffaser,
„ 18e. Seidenfaser,
„ 18f. Faden von *Beggiatoa*,

Tafel II, Nr. 18 g. Faden von *Crenothrix*,
„ 18 h. Faden von *Cladothrix*,
„ 18 i. Faden von *Anthophysa*,
„ 18 k. Stück eines Mausehaares,
„ 18 l. Stückchen einer Feder.
„ 19. Verschiedene Arten Stärkekörnchen, 100fache Vergr.:
„ 19 a. Zwei Kartoffelstärkekörner,
„ 19 b. „ Roggenstärkekörner,
„ 19 c. „ Haferstärkekörner,
„ 19 d. „ Weizenstärkekörner,
„ 19 e. „ Bohnenstärkekörner,
„ 19 f. „ gekochte Kartoffelstärkekörner,
„ 19 g. Ein gekochtes Erbsenstärkekörnchen.
„ 20. Gekochte, zerkaute Fleischfasern nach 14tägigem Aufenthalt im Wasser, 100fache Vergr.
„ 21. Ein Stückchen von N. 20 bei 500facher Vergr.
„ 22. Präparat von diarrhöischem Koth nach 28tägigem Aufenthalt im Wasser; die gallig gefärbten Muskelfasern erscheinen als gelbe Schollen; die braune Scholle stellt ein Pflanzenpartikelchen dar; links liegt ein Spiralgefäss, 100fache Vergr.
„ 23. Drei Stückchen einer Muskelfaser aus Nr. 22, von denen das erste keine, das zweite und dritte aber Quer- und Längstheilung in verschiedenem Grade zeigt, 500fache Vergr.
„ 24. Ei des gewöhnlichen Bandwurmes, *Taenia solium*, 500fache Vergr.

Tafel III, „ 25 a. unreifes, b. reifes Ei des Grubenkopfbandwurmes, *Botriocephalus latus*, 500fache Vergr.
„ 26. Ei des Spulwurmes, *Ascaris lumbricoides*, 500fache Vergr.
„ 27. Seitenansicht eines Eies des Pfriemenschwanzes, *Oxiuris vermicularis*, 500fache Vergr.
„ 28. Ei des Peitschenwurmes, *Trichocephalus dispar*, 500fache Vergr.
(Nr. 25. 27. und 28. sind nach Präparaten gezeichnet, welche wir der Güte des Herrn Prof. Fritsch, Berlin, verdanken.)
„ 29 a. Ei von *Anchylostomum duodenale*, frühes Stadium, 500fache Vergr.
„ 29 b. Dasselbe Ei in einem späteren Stadium bei 100facher Vergr.
„ 29 c. Bei 500facher Vergr.
„ 31. Mikrokokken, einzeln, in kleinen Ketten und Häufchen, Färbung mit Methylenblau, 500fache Vergr.
„ 32. Milzbrandbacillen aus einer Nährgelatinecultur, einzeln und zu kurzen Fäden ausgewachsen, sporenlos, 500fache Vergr.
„ 33. Typhusbacillen aus einer Nährgelatinecultur, einzeln und zu kurzen Fäden vereint, Färbung mit Carbolfuchsin, 500fache Vergr.
„ 34. Cholerabacillen aus Bouilloncultur, einzelne Organismen und zu ∼ Formen ausgewachsene Kommabacillen sowie Spirillen, 500fache Vergr.:
„ 34 a. mit wässeriger Fuchsinlösung gefärbte,
„ 34 b. ungefärbte, im hohlen Objectträger dem Rande des Tropfens angelagert.
„ 35. *Vibrio rugula*, 500fache Vergr.
„ 36. *Spirillum undula*, 500fache Vergr.
„ 37. *Spirochaete plicatilis*, 500fache Vergr.
„ 38. *Sarcine*, 500fache Vergr.
„ 39. Hefe, theilweise mit Tochterzellen, 500fache Vergr.

Tafel III, Nr. 40. *Beggiatoa.* Die schlanken Fäden lassen in den unteren, also dünneren Enden deutliche Gliederung erkennen; die dickeren Enden weisen Schwefelkörnchen in grosser Anzahl auf, 500fache Vergr.

„ 41. *Crenothrix*:

„ 41 a. Eine helle, ungefärbte Flocke,

„ 41 b. Eine durch Eisenaufnahme gelbbraun gefärbte Flocke. Bei beiden eine Sporenanhäufung, 100fache Vergr.

Tafel IV, „ 30. Präparat aus dem Bodensatz des Wassers der Londoner Southwark and Vauxhall Company während der Choleraepidemie des Jahres 1854. Die Zeichnung ist entnommen dem: *Appendix to the report of the committe for scientific inquires in relation to the Cholera epidemic of 1854.*

Tafel V, „ 41 c. Die *Crenothrix*fäden enthalten längere und kürzere Glieder, sog. Makro- und Mikrogonidien, letztere sind Arthrosporen; sie keimen bei x aus und durchbrechen die Hülle. Einige der Hüllen sind sehr breit, vergallertet. Oben liegt quer eine leere Scheide, rechts unten an dem einen Ende des Fadens eine Sporenanhäufung, 500fache Vergr.

„ 41 d. Alte inkrustirte Fäden von *Crenothrix*, dazwischen gelbbraun gefärbte Palmella, 500fache Vergr.

„ 42. *Cladothrix*:

„ 42 a. Eine zum Theil durch Eiseneinlagerung gelbbraun gefärbte Flocke nebst bräunlicher Palmella in der Mitte, 100fache Vergr.

„ 42 b. Die *Cladothrix*fäden enthalten längere Glieder oder Makrogonidien, nur der geknickte Faden lässt Mikrogonidien oder Sporen erkennen; dieselben liegen noch theilweise so, dass man ihre Entstehung aus den längeren Gliedern errathen kann. Unten liegt eine völlig leere, darüber eine theilweise entleerte Hülle. Bei x sieht man ebenso wie in Fig. 42 a. die Astbildung, eine einfache Anlagerung, eine Anbiegung des unteren Endes des Astes und eine Umschlingung des Stammes, 500fache Vergr.

„ 43. Ein *Mucor*:

„ 43 a. Bei x die kugelförmige Columella und die abgerissene, die Sporen bedeckende Membran, 100fache Vergr.,

„ 43 b. Der Fruchtträger mit den reifen Sporen, 500fache Vergr.

„ 44. Ein *Aspergillus*:

„ 44 a. Die keulenförmige Columella tritt bei einigen der Fruchtträger deutlich zu Tage, 100fache Vergr.,

„ 44 b. Ein Fruchtträger, 300fache Vergr.,

„ 44 c. Ein Fruchtträger schematisirt, um das Abschnüren der Basidien zu zeigen.

Tafel VI, „ 45. Ein *Penicillium*:

„ 45 a. Fäden, die Fruchtträger zeigend, 100fache Vergr.,

„ 45 b. Fruchtträger, die einzelnen Quirle mit den von ihnen getragenen Sporenketten zur Anschauung bringend, 500fache Vergr.

„ 46. *Selenosporium aquaeductuum*, nach Eyferth, 150fache Vergr.

„ 47. *Leptomitus lacteus*, nach Eyferth, 150fache Vergr.

„ 48. *Oscillaria*, 500fache Vergr.

„ 49. Diatomeen, 500fache Vergr.:

„ 49 a. Diatomee mit gelbbraunem Zellplasma,

„ 49 b. Dieselbe, nach dem Kochen mit Salpetersäure,

„ 49 c. und d. Zwei Diatomeenpanzer.

„ 50. *Closterium*, 100fache Verg.

„ 51. *Cosmarium*, 500fache Vergr.

„ 52. *Scenedesmus quadricaudatus*, 500fache Vergr.

Tafel VI, Nr. 53. *Scenedesmus acutus*, 500fache Vergr.
„ 54. *Pediastrum*, 230fache Vergr.
„ 55. Protokokkus, 500fache Vergr.
„ 56. *Amoeba princeps*, 230fache Vergr.
„ 57. *Actinophrys sol,* 500fache Vergr.
„ 58. Zwei Monaden, 500fache Vergr.
„ 59. *Antophysa*, 100fache Vergr.

Tafel VII, „ 60. *Euglena viridis*, 100fache Vergr.
„ 61. *Colpidium*, 230fache Vergr.
„ 62. *Cyclidium*, 500fache Vergr.
„ 63. *Coleps hirtus*, 500fache Vergr.
„ 64. *Paramaecium aurelia*, 500fache Vergr.
„ 65. *Glaucoma*, 500fache Vergr.
„ 66. *Stentor polymorphus*, 230fache Vergr.
„ 67. *Euplotes Charon*, von unten und von der Seite gesehen, 230fache Vergr.
„ 68. *Chilodon*, 230fache Vergr.
„ 69. *Stylonichia*, 230fache Vergr.
„ 70. *Vorticella*, das linke der beiden Glockenthierchen ist schon mit einem zweiten Wimperkranz versehen, mit welchem es von dem Stiel gelöst fortschwimmt, 230fache Vergr.
„ 71. *Halteria*, 500fache Vergr.
„ 72. *Rotifer vulgaris*, 230fache Vergr.
„ 73. *Anguillula*, 100fache Vergr.
„ 74. *Cyclops quadricornis*, 100fache Vergr.
„ 75. Wassermilbe, 100fache Vergr.
„ 76. Bärthierchen, 100fache Vergr.

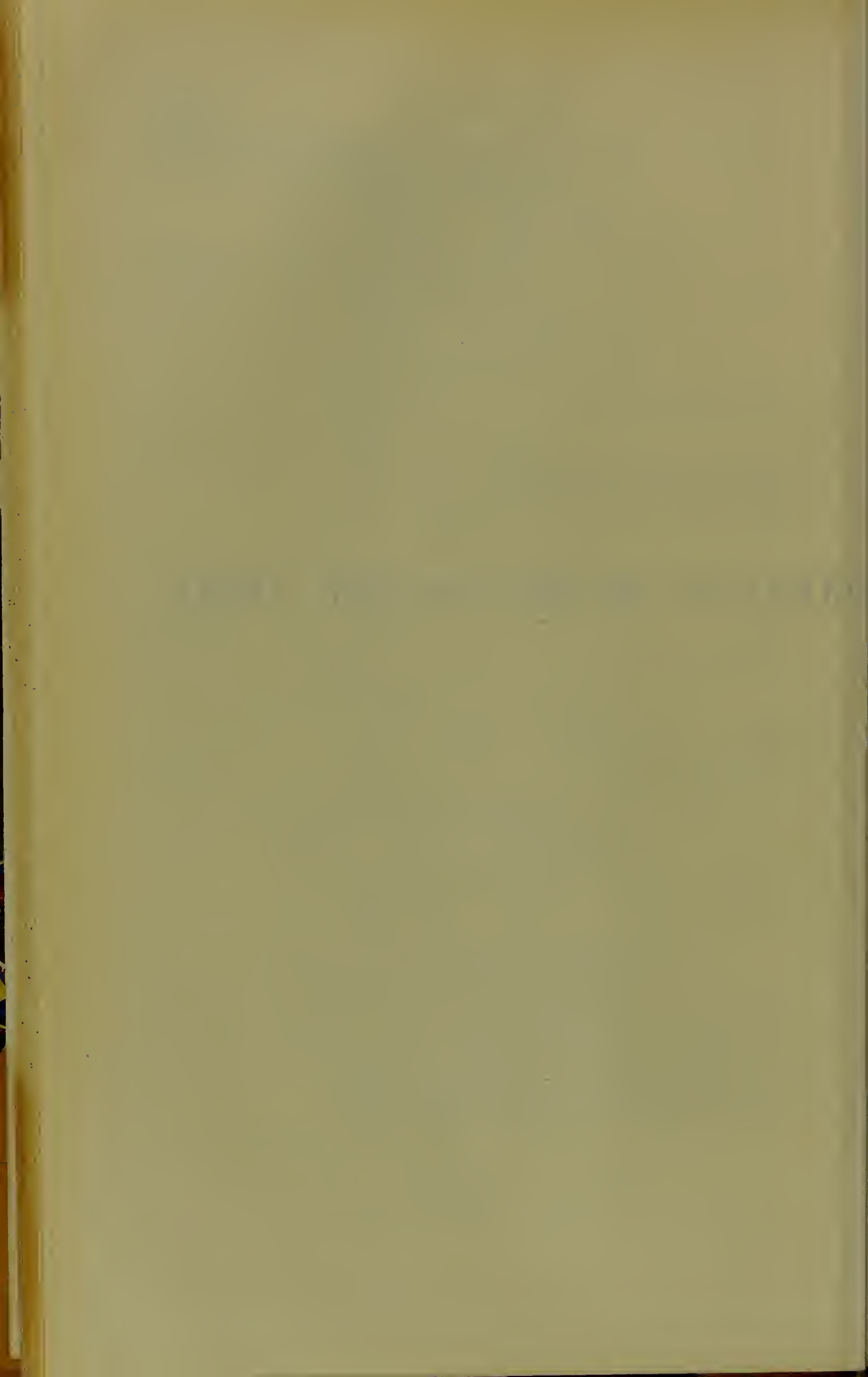
Tafel VIII, „ 77a. Eine 2 bis 3 Tage alte Gelatinestichcultur von Cholera, natürliche Grösse.
„ 77b. Eine 2 bis 3 Tage alte Stichcultur des Bacillus von Finkler und Prior.
„ 77c. Eine 5 Tage alte Cholerastichcultur.
(Die Tafel ist gefertigt nach Zeichnungen des Herrn Prof. Knauf in Heidelberg; aus der Sammlung des Herrn Geh. Rath Prof. Koch.).

Tafel IX, „ 78. Typhuscolonien in der Tiefe der auf Platten ausgegossenen zehnprocentigen Nährgelatine, 100fache Vergr.:
„ 78a. Eine 4 Tage alte Typhuscolonie,
„ 78b. Eine 5 Tage alte Typhuscolonie,
„ 78c. Eine 6 bis 7 Tage alte Typhuscolonie.
„ 79. Eine auf der Oberfläche der Gelatine sich ausbreitende 6 Tage alte Typhuscolonie.
„ 80. Choleracolonien in Nährgelatine auf Platten ausgegossen, 100fache Vergr.:
„ 80a. Zwei 24 bis 36 Stunden alte Choleracolonien,
„ 80b. Eine 36 Stunden alte Choleracolonie,
„ 80c. Eine 48 bis 60 Stunden alte Choleracolonie.
„ 81. Eine 2 bis 3 Tage alte Choleracolonie, 100fache Vergr.
„ 82. Eine 4 Tage alte Choleracolonie, 100fache Vergr.
„ 83. Eine 4 bis 5 Tage alte Choleracolonie, 100fache Vergr.

Tafel X, „ 84a. und b. Zwei „Wasserplatten“, d. h. Culturplatten, von welchen jede aus etwa 6 ccm Nährgelatine unter Zusatz von 1 ccm des zu untersuchenden Wassers hergestellt ist. Platte a. enthält nur wenige, 15, Colonien. Platte 2 hingegen ziemlich viel, 590, Colonien verschiedener Art.

I.

CHEMISCH-PHYSIKALISCHER THEIL.



I.

Allgemeines über die Beschaffenheit der natürlichen Wässer.

Die natürlichen Wässer sind von sehr ungleicher Beschaffenheit. Keines derselben ist vollständig chemisch rein; sie alle enthalten in grösserer oder geringerer Anzahl und in wechselnden Mengen Stoffe verschiedener Art in Auflösung und häufig auch im aufgeschwemmten Zustande, welche ihre Eigenschaften beeinflussen.

Bei der Untersuchung der natürlichen Wässer können mannigfaltige Gesichtspunkte in Frage kommen; vornehmlich sind es jedoch hygienische und technische Interessen, durch welche Wasseruntersuchungen veranlasst werden und welche daher in diesem Werke in erster Linie Berücksichtigung gefunden haben.

In den einleitenden Bemerkungen, welche wir der Beschreibung der analytischen Methoden voraussschicken, beabsichtigen wir keineswegs, eine erschöpfende Geschichte der natürlichen Wässer zu geben; diese Bemerkungen zielen vielmehr nur darauf ab, den Analytiker auf dem soeben erwähnten Gebiete zu orientiren und seine Aufmerksamkeit auf diejenigen Punkte zu lenken, welche für die Beurtheilung der Beschaffenheit eines Wassers von besonderer Bedeutung sind.

Wir erinnern zunächst daran, dass das auf der Erde vorhandene Wasser, dank der von der Sonne ausgehenden bewegenden Kraft, in einem steten Kreislauf erhalten wird.

Das Wasser verdampft aus dem Meere, den Seen, Flüssen, Bächen etc., sowie von der durchfeuchteten Erdoberfläche aus in die umgebende Atmosphäre, in deren kühleren Schichten der Wasserdampf sich zu Wolken verdichtet. Aus der Luft gelangt das Wasser in Form von Thau, Reif, und zumal von meteorischen Niederschlägen, als Regen, Schnee, Hagel auf die Erdoberfläche zurück; auch giebt die mit Wasserdämpfen geschwängerte Luft bei dem Eindringen in den Boden an letzteren einen Theil ihrer Feuchtigkeit ab. Je nach der physikalischen Beschaffenheit des Bodens, auf welchen das Meteorwasser gefallen ist, fliesst der nicht alsbald wieder verdunstete Antheil desselben auf der Oberfläche als Tage-

wasser (Oberflächenwasser) nach dem nächsten Wasserlaufe ab, oder versickert in den Boden. Das Wasser sinkt darin, bis es auf eine undurchlässige Schicht gelangt, und sammelt sich sodann als Grundwasser in den Poren und grösseren Hohlräumen des darüber befindlichen Bodens an. Das Grundwasser fliesst auf der undurchlässigen Schicht nach der Richtung des grössten Gefälles in Bäche, Flüsse und Seen ab, oder tritt als Quelle wieder zu Tage. Die Brunnen sind künstlich erschlossene, mithin ebenfalls von Grundwasser gespeiste Quellen.

Ein allgemeiner Einblick in die Natur der aufgelösten und schwebenden Bestandtheile der natürlichen Wässer lässt sich gewinnen, wenn man prüft, mit welchen Stoffen das Wasser während seines Kreislaufes in Berührung kommt, welche dieser Stoffe davon leicht gelöst, welche anderen dadurch im aufgeschwemmten Zustande auf weite Strecken fortgeführt werden und unter welchen Bedingungen aufgelöste und schwebende Bestandtheile aus dem Wasser wieder verschwinden.

Hauptsächliche Bestandtheile der Atmosphäre und der Erdoberfläche. Uebergang derselben in das Wasser.

In der unsere Erde umgebenden Atmosphäre kommen ausser den beiden Hauptbestandtheilen derselben, den elementaren Gasen, Sauerstoff und Stickstoff, gewöhnlich nur wenige Stoffe in etwas erheblicherer Menge vor. Unter diesen ist neben Wasserdampf zumal Kohlensäure zu nennen. Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure, sowie der von der Erdoberfläche aufgewirbelte, aus Mineralsubstanz und organischer Materie bestehende Staub verdienen ausserdem Erwähnung. Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff sind in Wasser nur wenig löslich; Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak, sowie Kochsalz, welches in den in der Luft schwebenden Staubtheilchen fast immer vorhanden ist, werden leicht davon aufgenommen. Die Meteorwässer reissen den atmosphärischen Staub nieder, dessen unlösliche Bestandtheile, darunter auch Mikroorganismen, darin suspendirt bleiben. Die Anwesenheit der letzteren bedingt, dass leicht faulige Fermentationen im Regenwasser eintreten.

Die Erdoberfläche besteht zum weitaus überwiegenden Theile aus einer begrenzten Anzahl von Verbindungen nur weniger Elemente. Kieselsäure, Silicate und Doppelsilicate des Aluminiums, Eisens, Calciums, Magnesiums und der Alkalimetalle, Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens, Oxyde des letzten Metalles,

Sulfate, Chloride, Phosphate und Nitrate des Calciums, Magnesiums und der Alkalimetalle sind diejenigen Mineralstoffe, denen wir daselbst am häufigsten begegnen. Kieselsäure und die angeführten Salze und Doppelsalze derselben, sowie die Carbonate des Calciums und Magnesiums setzen die Erdoberfläche hauptsächlich zusammen. Diese Körper sind an und für sich in reinem Wasser unlöslich oder nahezu unlöslich. Das in den Erdboden eindringende Meteorwasser ist aber bereits mit den erwähnten atmosphärischen Gasen beladen, welche im Verein mit den beim Durchsickern der Humusschichten des Erdbodens aufgenommenen Stoffen, als Kohlensäure, Salpetersäure, Humussäuren, Mineralsalze etc., seine lösende und verändernde Einwirkung auf die Gesteine beträchtlich steigern, zumal in grösseren Tiefen unter dem Einfluss höherer Temperaturgrade. Energischer noch als das flüssige Wasser wirken die Wasserdämpfe der unterirdischen Atmosphäre auf die Substanzen des Erdbodens ein.

Von Bedeutung für das Löslichkeitsvermögen des Wassers ist ferner die Dauer, während welcher es mit den Gesteinen in Berührung steht. Mit Kohlensäure beladenes Wasser vermag Carbonate des Calciums und Magnesiums aufzulösen und bei lange andauernder Einwirkung selbst die Silicate allmählich zu zersetzen, wobei Alkalimetallverbindungen und Kieselsäure in Lösung gehen. Die übrigen, oben aufgezählten, Mineralsubstanzen kommen auf der Erdoberfläche zwar weit verbreitet, aber in viel geringerer Menge vor. Von denselben nimmt das Wasser die Salze der Alkalimetalle, die Chloride und Nitrate des Calciums und Magnesiums, sowie das Sulfat des Magnesiums leicht, das Sulfat des Calciums schwieriger auf.

Bei der Verwitterung der Silicate werden die unlöslichen thonigen Bestandtheile derselben zum Theil als äusserst feine, amorphe Pulver abgeschieden, welche das Wasser im aufgeschwemmten Zustande oft auf weite Strecken fortführt. Die aus dieser Quelle stammenden suspendirten Substanzen setzen sich selbst bei ruhigem Stehen aus dem Wasser nur äusserst schwierig ab. Antheile derselben passiren die Poren auch sehr dichter Filter und bedingen vielfach die ins Grüne oder Gelbe spielende Farbe mancher Flusswässer, insoweit dieselbe nicht von aufgelösten organischen Verbindungen herrührt, was z. B. bei allen Wässern aus Torfmooren der Fall ist.

Die Menge der organischen Materie, welcher das Wasser während seines Kreislaufes begegnet, ist verschwindend klein der Menge von Mineralsubstanz gegenüber, mit welcher es auf dem gleichen Wege in Wechselwirkung tritt. Die auf der Erdoberfläche und in den oberen Erdschichten vorhandene unbelebte organische Materie

geht schnell in Verwesung über und wird bei genügendem Luftzutritt in kurzer Zeit zum grösseren Theil in Mineralsubstanz verwandelt.

Von dem dabei verbleibenden, schwierig oxydirbaren Rückstande, welchen wir gewöhnlich als Humussubstanz bezeichnen, werden nur geringe Antheile vom Wasser aufgenommen. Man hat die löslichen Bestandtheile des Humus wohl als Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure u. s. f. von einander unterschieden; diese Namen verdienen jedoch kein weiteres Interesse, weil die so bezeichneten organischen Substanzen chemisch durchaus ungenügend charakterisirt sind.

Unlösliche organische Stoffe werden von dem Wasser leicht aufgeschwemmt. Die gröberen Antheile derselben setzen sich bald ab und die feineren Antheile werden durch die im Wasser andauernden Oxydationsprocesse allmählich zerstört.

Lösliche Bestandtheile der natürlichen Wässer. Aus der vorstehenden Schilderung ist ersichtlich, dass unter normalen Verhältnissen eine nur kleine Anzahl von löslichen Substanzen in die natürlichen Wässer gelangen kann. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, Sulfate, Chloride, Nitrate, Nitrite und Phosphate des Ammoniaks, der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, durch Kohlensäure in Lösung gehaltene Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens, Kieselsäure, Thonerde, sowie die löslichen Antheile der Humusstoffe finden sich darin am häufigsten. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Calciumverbindungen und Kochsalz fehlen fast niemals in den natürlichen Wässern.

Berücksichtigt man, dass unter den soeben aufgezählten Stoffen die leicht löslichen auf der Erdoberfläche zwar weit verbreitet sind, der Menge nach aber gegen die schwer löslichen bedeutend zurücktreten, dass die Löslichkeit der Kohlensäure, des Sauerstoffs und Stickstoffs in Wasser, sowie der Carbonate des Calciums und Magnesiums in kohlensäurehaltigem Wasser begrenzt und nur gering ist, dass die aufgelösten oder aufgeschwemmten organischen Stoffe in den oberen Erdschichten bei genügendem Sauerstoffzutritt rasch mineralisirt werden und dass die zersetzende Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf Silicate sehr langsam erfolgt, so ist es ohne Weiteres verständlich, dass wir es in der überwiegenden Mehrzahl der natürlichen Wässer mit sehr verdünnten Lösungen weniger Stoffe in Wasser zu thun haben.

Wenn man sich ferner die Mannigfaltigkeit der auf der Erde vorhandenen geognostischen Formationen, die Ungleichheit ihrer Zusammensetzung, sowie ihre verschiedenartige Zersetzbarkeit ins

Gedächtniss zurückruft und schliesslich überlegt, dass die Umstände und Bedingungen, unter denen das Wasser auf die Bestandtheile des Bodens einwirkt, an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche weit von einander abweichen, so ist ebenso von vornherein klar, dass die angeführten Bestandtheile sich, wenn auch immer nur in geringen Mengen, so doch in sehr wechselnden Verhältnissen in den verschiedenen natürlichen Wässern vorfinden.

Die Litteratur verzeichnet eine grosse Anzahl von Wasseranalysen. Wir nehmen davon Abstand, diese einführenden, orientirenden Bemerkungen mit einer ausführlichen Wiedergabe derartiger Analysen zu beschweren, weil sie auf den in hydrologische Studien Eintretenden eher verwirrend als aufklärend wirken würden. Um jedoch den Leser in den Stand zu setzen, sich eine allgemeine Vorstellung von den ungefähren Mengenverhältnissen zu bilden, in denen die wichtigsten der erwähnten Substanzen sich in den natürlichen Wässern vorfinden, führen wir an, dass die von aussergewöhnlichen Verunreinigungen freien natürlichen Wässer in der Regel in 100000 Theilen:

1) nicht mehr als 50 Thle. mineralische und organische, bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende Stoffe,
2) nicht mehr als 18 bis 20 Thle. Erdalkalimetalloxyde (Calciumoxyd und Magnesiumoxyd),
3) nicht mehr als 2 bis 3 Thle. Chlor, beziehungsweise 3,3 bis 5 Thle. Kochsalz,
4) nicht mehr als 8 bis 10 Thle. Schwefelsäure (SO_3),
5) nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Thle. Salpetersäure (N_2O_5) enthalten, dass
6) Ammoniak und salpetrige Säure darin entweder gar nicht oder in kaum nachweisbaren Spuren vorkommen und dass
7) die in 100000 Thln. Wasser vorhandenen organischen Stoffe unter später angegebenen Bedingungen aus einer Chamäleonlösung gewöhnlich nicht mehr als 0,6 bis 0,8, höchstens 1 Thl. Kaliumpermanganat reduciren.

In besonderen, später näher erörterten Fällen treten allerdings, ohne dass aussergewöhnliche Verunreinigungen in Frage kommen, einzelne der erwähnten Verbindungen in erheblicherer Menge in den natürlichen Wässern auf. Immerhin beträgt die Gesammtmenge der gelösten und schwebenden Bestandtheile in der Mehrzahl der reineren natürlichen Wässer nur Hundertel und äusserst selten Zehntel Procente. Hiervon machen allerdings die Mineralwässer und das Meerwasser, auf die wir weiter unten zurückkommen werden, eine Ausnahme.

Schwebende Bestandtheile der natürlichen Wässer. Als schwebende Bestandtheile können alle an der Erdoberfläche vorhandenen unlöslichen Stoffe in die natürlichen Wässer gelangen, wenn sie damit in genügend fein vertheiltem Zustande zusammentreffen. Von Mineralstoffen kommen dabei zumal Trümmer von Silicaten, thonige, sandige, sowie kalk- und magnesiahaltige unlösliche Stoffe in Frage.

Die allgemeine chemische Natur der organischen schwebenden Bestandtheile lässt sich nicht in so einfacher Weise definiren, da es sich dabei um die mannigfaltigsten Organismen bezw. Mikroorganismen und abgesehen davon, um die verschiedensten, durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren erzeugten Substanzen, Abfälle und Reste von Thieren und Pflanzen, sowie unlösliche Umwandlungsproducte derselben handelt.

Die Organismen bezw. Mikroorganismen und unlöslichen Reste organisirter Materie, welche mehr oder weniger häufig in die natürlichen Wässer gelangen, sind bei Erörterung der mikroskopischen und bacteriologischen Untersuchung des Wassers ausführlich abgehandelt; aus diesem Grunde gehen wir darauf an dieser Stelle nicht weiter ein. Die schwebenden Bestandtheile setzen sich aus dem Wasser nach einiger Zeit zum grösseren Theile wieder ab. Dieser Process erfolgt um so rascher, je höher das Volumgewicht der schwebenden Bestandtheile und je weniger das Wasser bewegt ist.

Beschaffenheit verschiedener Arten des natürlichen Wassers.

Meteorwasser. Das reinste von der Natur dargebotene Wasser ist das Meteorwasser, insofern dasselbe aus staubfreier oder staubarmer Atmosphäre niedergefallen und auf reinen Flächen aufgesammelt worden ist. Den letzteren Bedingungen wird bei dem Auffangen des Regenwassers nur selten Genüge geleistet.

Die Zusammensetzung der Meteorwässer richtet sich nach der Beschaffenheit der Luftschichten, aus welchen sie sich niederschlagen. Sie sind mit Sauerstoff und Stickstoff gesättigt und enthalten ausserdem geringe Mengen von Kohlensäure gelöst. Salpetersäure und Ammoniak sind normale Bestandtheile der Meteorwässer, zuweilen finden sich darin auch geringe Mengen von salpetriger Säure. Gewöhnlich schwankt ihr Ammoniakgehalt zwischen 0,02 bis 0,5 Theilen, ihr Gehalt an Salpetersäure ($N_2 O_5$) zwischen 0,1 bis 1 Theil in 100000 Theilen.

Der Salpetersäuregehalt ist im Sommer grösser als im Winter; die Ammoniakmengen sind dagegen im Sommer geringer.

Wenn Verunreinigungen durch die Sammelflächen ausgeschlossen sind, so beträgt die Gesammtmenge der beim Verdampfen eines Meteorwassers auf dem Wasserbade bleibenden, von atmosphärischem Staube herrührenden Rückstände gewöhnlich nur wenige Einheiten auf 100000 Theile Wasser. Die Rückstände bestehen zum grossen Theil aus organischen Substanzen; von Mineralstoffen sind als häufige Bestandtheile der Meteorwässer Chloride und Sulfate des Natriums sowie Calciums zu erwähnen. Der Kochsalzgehalt schwankt in der Regel zwischen 0,2 bis 2 Theilen in 100000 Theilen.

Quell- und Grundwasser (Brunnenwasser). Die reinsten Wässer, welche sich, abgesehen von dem Meteorwasser, in der Natur finden, sind diejenigen, welche, direct aus atmosphärischen Niederschlägen stammend, in unbebauten, z. B. gebirgigen Gegenden, nach der Filtration durch dünne, humusreiche Erdschichten sich auf einem aus Urgebirge oder aus einem schwierig zersetzbaren Gestein bestehenden undurchlässigen Untergrunde sammeln. Dieselben treten in der Regel als Quellen zu Tage. Solche Wässer enthalten meist nur wenige Hunderttausendtheile gelöster, fester Stoffe, welche gewöhnlich aus kohlensaurem Calcium und Kochsalz bestehen. Sie unterscheiden sich von dem Meteorwasser, in welchem diese Salze sich häufig in noch geringerer Menge befinden, zumal dadurch, dass sie frei von allen suspendirten Substanzen und fast frei von Salpetersäure und Ammoniak sind.

Einen etwas grösseren Gehalt an festen, gelösten, im Uebrigen aus denselben Salzen bestehenden Stoffen zeigen die Grund- und Quellwässer, welche kalkfreie Gebirgsformationen auf weitere Strecken durchsickert haben; der Gehalt an festen, gelösten Bestandtheilen steigt noch etwas — auf mehrere Zehntausendtheile —, wenn kalkhaltige Formationen in Frage kommen. Wir haben bereits S. 5 angeführt, bis zu welcher Höhe — im Allgemeinen und abgesehen von dem Meerwasser — der Gehalt der natürlichen Wässer an den darin häufig vorkommenden Substanzen steigt, so lange nachweislich directe verunreinigende Zuflüsse ausgeschlossen sind.

Hinter den daselbst mitgetheilten Zahlen bleiben die Mengen gelöster Stoffe gewöhnlich erheblich zurück, welche in der Mehrzahl der reinen Quell- und Grundwässer vorkommen; nur gelegentlich, wenn diese Wässer während ihres unterirdischen Laufes gyps-, salz- oder kohlehaltigen Schichten begegnet sind, treten darin grössere Mengen gelöster Substanzen, zumal von Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalzen (darunter besonders Gyps- und Kochsalz), auf.

Um den Einfluss zu veranschaulichen, welchen die verschiedenen geognostischen Formationen auf die aus denselben entnommenen Wässer üben, lassen wir hierunter die Ergebnisse einer Anzahl bezüglicher Wasseranalysen folgen, welche E. Reichardt[1]) ausgeführt hat.

100000 Theile Wasser enthielten Theile:								
bei Quellwasser aus der Formation des		Abdampfrückstand	Salpetersäure N_2O_5	Chlor Cl	Schwefelsäure SO_3	Kalk CaO	Magnesia MgO	die darin vorhandenen organischen Stoffe reducirten Theile $KaMnO_4$
Granits	a	2,44	—	0,33	0,39	0,97	0,25	0,31
	b	7,00	—	0,12	0,34	3,08	0,91	0,08
	c	21,00	—	Spur	1,03	4,48	2,10	0,09
Melaphyrs		16,00	—	0,84	1,71	6,16	2,25	0,38
Basalts		15,00	—	Spur	0,34	3,16	2,80	0,04
Thonsteinporphyrs		2,50	—	—	0,34	0,56	0,18	0,16
Thonschiefers	a	12,00	—	0,25	2,40	5,04	0,73	—
	b	6,00	—	0,88	0,17	0,28	0,36	0,35
	c	7,00	Spur	0,20	0,50	0,56	0,18	0,34
	d	18,00	Spur	1,06	1,00	4,40	1,08	0,42
bunten Sandsteins	a	22,50	0,98	0,42	0,88	7,30	4,80	0,28
	b	30,00	0,40	0,32	0,34	9,52	0,72	0,18
	c	19,00	Spur	0,89	2,75	3,92	2,80	0,08
	d	9,00	—	0,75	—	1,00	0,36	0,05
Muschelkalks		32,50	0,02	0,37	1,37	12,90	2,90	0,14
dolomitischen Kalks		41,80	0,23	Spur	3,40	14,00	6,50	0,11
bei einer Gypsquelle		236,50	Spur	1,61	110,83	76,60	12,25	Spur

Die Grundwässer humusreicher Erdschichten (Moorgegenden), im Allgemeinen reich an organischen und anorganischen Bestandtheilen, sind besonders durch Eisenoxydul, Ammoniak und Schwefelwasserstoff charakterisirt, Verunreinigungen, welche darin nur selten fehlen. Wir haben in der folgenden Tabelle einige von Bernh. Fischer[2]) mitgetheilte Analysen derartiger Wässer zusammengestellt.

[1]) E. Reichardt, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers. 4. Auflage, Seite 33 und 34. Halle 1880.

[2]) Zeitschrift für Hygiene 13, 265 und 270.

	Zahl d. Untersuch.	Trocken-rück-stand	Glüh-verlust	Oxydirbarkeit [2]) KMnO₄-Verbrauch	Ammo-niak	Salpetrige Säure	Salpetersäure	Schwefelsäure	Chlor	Eisen-oxydul	Mit Seifelösung n. Clark bestimmte Gesammt- Härte. Deutsche Härtegrade.	Mit Seifelösung n. Clark bestimmte bleibende Härte. Deutsche Härtegrade.	Calcium-oxyd	Magne-sium-oxyd	Reaction
100 000 Theile Wasser enthielten Theile:															
A. Grundwasser b. Kiel															
Vom Schulen-seewerk: Seebrunnen	16	**39,1** [1])	**11,4**	**1,28**	**0,07**	0	0	Spur	**1,89**	**0,2**	**14,0**	**3,4**	**14,11**	**2,24**	
		34,8—52	4,7—16,8	0,53—3,26	0,02—0,14				1,67—2,0	0,14—0,25	12,7—16,4	2,2—4,8	12,44—15,0	1,92—2,56	
Vom Schulen-seewerk: Landbrunnen	11	**39,9** [1])	**13,3**	**1,52**	**0,12**	0	0	Spur	**1,89**	**0,24**	**13,7**	**3,2**	—	—	
		35 —51,3	5,9—25,7	0,73—2,42	0,015—0.21			(0,66)	1,48—2,0	0,12—0,37	—	—	13,77—15,5	1,82—2,34	
Hauptsammelbrunnen Gaarden	12	**34,9** [1])	**11,1**	**0,61**	**0,011**	0	0	—	**1,73**	**0,13**	**12,6**	**3,7**	—	—	
		32,0—45,5	5,7—17,5	0,08—1,98	0,01—0,025			3,77	1,44—2,13	0,0—34	—	—	11,2—12,5	1,444	
B. Grundwasser am Nordostseecanal															
bei Holtenau	1	72,75	47,5	0,74	0,09	0	0	—	22,95	0,36	13,7	3,4	—	—	
bei Levensau	1	28,7	4,33	0,85	0,025	0	0	—	1,79	0,13	10,7	3,0	—	—	
C. Grundwasser aus Oldenburg in Holstein. Tiefbrunnen															
I. Brunnentiefe 43 m	—	49,0	7,8	0,82	0,05	0	0	2,69	7,6	0,4	—	—	15,0	2,65	alk.
II. Brunnentiefe 60 m	—	83,33	9,17	1,06	0,125	0	0	3,04	21,7	0,35	—	—	12,75	3,47	alk.
III. Brunnentiefe 15 m	—	80,17	14,33	0,48	0,185	0	0	5,8	16,7	1,88	—	—	20,65	5,98	alk.

[1]) Die grossen Zahlen bedeuten die Mittelwerthe aus sämmtlichen Untersuchungen, die kleinen die Einzelwerthe bezw. die minimalen und maximalen der zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben.

[2]) Einschliesslich des für das Eisenoxydul nothwendigen Kaliumpermanganats.

Im Anschluss hieran theilen wir die von C. Bischoff[1]) ausgeführten Analysen zweier Wässer aus Tiefbrunnen mit, welche in den Berliner Alluvialboden eingesenkt sind.

	100000 Theile Wasser enthielten Theile:							
bei	Abdampfrückstand	Chlor	Salpetersäure	Schwefelsäure	Ammoniak	Kalk	Magnesia	die darin vorhandenen organischen Stoffe reducirten Theile $KaMnO_4$
Brunnen A. Tiefe des Spiegels 78 bis 96 m	33,00	0,73	—	—	kaum Spur	15,01	1,03	0,47
Brunnen B. Tiefe des Spiegels 30,8 m	12,76	0,53	—	1,35	kaum Spur	5,40	0,18	0,18

Wie ersichtlich, zeigen verschiedene Wässer, welche ein und derselben Formation entstammen, erhebliche Unterschiede in ihrer Zusammensetzung. Es ist dies leicht verständlich, da einerseits die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Mineralien bezw. chemischen Verbindungen als Bestandtheile der nämlichen Formation auftreten, an verschiedenen Orten beträchtliche Abweichungen aufweisen und andererseits die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Stoffe vom Wasser aufgenommen werden, wie aus a. a. O. gemachten Erläuterungen erhellt, nicht ausschliesslich von der chemischen Beschaffenheit der durchsickerten Gesteinsschichten abhängig sind.

Bach-, Fluss- und Seewasser. Der Gehalt an gelösten Bestandtheilen ist bei Bach-, Fluss- und Seewässern von der Beschaffenheit der Quellen, aus denen sie schöpfen, von der Zusammensetzung der ober- und unterirdischen Zuflüsse, welche sie erhalten, und endlich von dem Verlauf der unten erörterten, in Wasserläufen eintretenden Selbstreinigung des Wassers abhängig. Es bedarf keiner Erläuterung, dass stehende und fliessende Wässer in hervorragender Weise der Verunreinigung mit schwebenden Substanzen ausgesetzt sind und dass die letzteren selten ganz darin fehlen. Man pflegt kalk- bezw. magnesiareiche und kalk- bezw.

[1]) Siehe G. Wolffhügel, Wasserversorgung, Seite 52 im Handbuch der Hygiene und der Gewerbekrankheiten von M. v. Pettenkofer und H. v. Ziemssen. Leipzig 1882.

magnesiaarme Wässer als harte und weiche Wässer von einander zu unterscheiden. Wir haben bereits angeführt, dass die Kohlensäure, welche die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens in Lösung hält, bei längerer Berührung mit der Atmosphäre theilweise entweicht und dass in Folge dessen eine entsprechende Menge der betreffenden Carbonate sich abscheidet. Die Mehrzahl der Fluss- und Seewässer zeigt daher eine nur geringe Härte.

Um die Zusammensetzung der Fluss- und Seewässer noch weiter zu veranschaulichen, stellen wir im Folgenden die Analysen des Wassers einiger bekannten Flüsse und Seen zusammen [1]):

	100000 Theile Wasser enthielten Theile:								
im	Abdampfrückstände	Chlor	Salpetersäure	Ammoniak	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia	die darin vorhandenen organischen Substanzen reducirten Theile $KaMnO_4$	untersucht von
Rhein bei Cöln . . .	25,00	0,25	Spur	—	1,96	7,49	2,05	1,02	Vohl 21. X. 1870.
Elbe bei Magdeburg	26,00	3,83	0,14	—	4,80	5,60	1,60	0,61	Reichardt XI. 1870.
Oder bei Breslau . .	13,50	0,70	0,12	0,006	1,40	2,90	0,80	1,54	Poleck.
Donau bei Deggendorf	24,70	2,15	0,23	—	—	8,49	—	0,80	Emmerich u. Brunner.
Spree oberhalb Köpenick . . .	19,14	2,13	—	0,011	Spur	5,36		2,77	Tiemann I. 1883.
Züricher See	14,06	—	—	—	0,92	5,66	1,00	nicht bestimmt	Analysen älteren Datums.
Genfer See .	12,80	0,52	—	—	3,81	4,23	1,15	ebenso	
Tegeler See bei Berlin .	18,83	1,26	0,21	0,07	1,02	6,35	0,81	1,29	Finkener 26. II. 1869.

[1]) Diejenigen, welche ausführlichere Auskunft über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen natürlichen Wässer zu erhalten wünschen, verweisen wir auf die sorgfältigen Zusammenstellungen von Wasseranalysen, welche in dem 6th Report of the Rivers Pollution Commission, den bereits citirten Werken von Reichardt und Wolffhügel, sowie in Ferdinand Fischer's Chem. Technologie des Wassers, Braunschweig 1878, und: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung etc. Berlin 1891, enthalten sind. Den zuletzt erwähnten Monographien sind die soeben angeführten Zahlen grossentheils entnommen.

Mineralwässer und Meerwasser. Quellwässer, welche sich durch einen beträchtlichen Gehalt an Mineralsalzen und Gasen oder durch höhere Temperaturgrade auszeichnen, werden gemeinhin als Mineralwässer, letztere häufiger als Thermen bezeichnet. Maassgebend für die Unterscheidung der zahlreichen und verschiedenartigen Mineralwässer sind bald die der Menge nach vorwiegenden, bald diejenigen Bestandtheile, welchen sie vorzugsweise ihre Verwendung — sei es als Heilwässer oder als Tafelwässer — verdanken. Demzufolge unterscheidet man im Allgemeinen die Mineralwässer als Säuerlinge, alkalische Mineralwässer, erdige Mineralwässer, Bitterwässer, Kochsalzwässer, Eisenwässer und Schwefelwässer, und theilt diese Hauptgruppen wieder in verschiedene Unterabtheilungen ein [1]).

Hohe Preise und Transportkosten, geringe Haltbarkeit und andere Umstände haben zumal seit dem bahnbrechenden Vorgehen F. A. Struve's zur kunstmässigen Fabrikation der Mineralwässer geführt. Den auf Grund exacter chemischer Analysen hergestellten Nachbildungen der natürlichen Heilwässer haben sich bald nach beliebigen Vorschriften zusammengesetzte, gleich jenen mit Kohlensäure imprägnirte Salzlösungen angeschlossen, welche insgesammt als „künstliche Mineralwässer [2])“ bezeichnet werden und deren Fabrikation einen nicht unbedeutenden Industriezweig herangebildet hat.

Das Meerwasser weist einen durchschnittlichen Gehalt von 3 bis 4 Proc. fester Bestandtheile auf, darunter in weit überwiegender Menge Kochsalz. In einigen Binnenmeeren ist er höher, in anderen, besonders solchen mit starken Zuflüssen, geringer und sinkt beispielsweise in der Ostsee auf 0,7 bis 1,8 Proc. herab. Nur in grösseren Tiefen beträgt der Gesammtrückstand gegen 3 Proc. [3]).

---

[1]) Th. Husemann, Mineralwässer, Real-Encyklop. der ges. Pharm., 7, 56, 1889. Vergl. auch A. Goldberg, Die natürlichen und künstlichen Mineralwässer, Weimar 1892. Bei Beiden Tabellen über die Zusammensetzung der wichtigeren Mineralwässer, ebenso bei Fr. Raspe, Heilquellenanalysen, Dresden, W. Baensch 1885. Eine Gruppirung der Mineralwässer unter Zugrundelegung rein chemischer Gesichtspunkte empfiehlt K. v. Than, die ihn zu einer von der obigen etwas abweichenden Eintheilung der Mineralwässer führt. Tschermak's mineralog. Mitth. 1891, **11**, 87; Ref. im Chem. Centralbl. 1891, **1**, 951.

[2]) Ueber die künstliche Herstellung der Mineralwässer vergl. die bereits erwähnte Abhandlung von Goldberg, ferner: H. Hager, Vollständige Anleitung zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer, Lissa 1860; B. Hirsch, Die Fabrikation künstlicher Mineralwässer, Braunschweig 1876; Goldammer, Real-Encyklop. der ges. Pharm., 7, 69 u. ff., 1889.

[3]) Siehe F. Fischer, Chem. Technologie des Wassers, Braunschweig 1880, S. 117 und 120.

Das Meerwasser kommt als Trinkwasser nicht, bezw. nur auf Schiffen nach vorausgegangener Destillation, als Gebrauchswasser in seltenen Fällen und nur für einen kleinen Bruchtheil der Bevölkerung in Frage. Verunreinigungen desselben können nur dann von Bedeutung werden, wenn in Häfen, engen Buchten etc. befindliches Meerwasser von der Verbindung mit dem Meere mehr oder weniger abgeschlossen ist. Derartige Verunreinigungen des Meerwassers sind unter Berücksichtigung seiner abweichenden Zusammensetzung von denselben Gesichtspunkten aus, wie die Verunreinigungen anderer Wässer, zu beurtheilen.

Wechsel im Gehalt der natürlichen Wässer an den einzelnen Bestandtheilen.

Die Umstände, welche bedingen, ob mehr oder weniger lösliche und unlösliche Substanzen in die natürlichen Wässer gelangen, sind, wie immer von Neuem hervorgehoben werden muss, äusserst mannigfaltig und einem steten Wechsel unterworfen. Je nachdem in der Luft mehr oder weniger Staub vorhanden ist und je nach der Beschaffenheit dieses Staubes können z. B. Meteorwässer schon während des Niederfallens zur Erde sich mehr oder weniger mit fremden Stoffen beladen.

Das Wasser wirkt besonders beim Eintritt der wärmeren Jahreszeit auf das während kälterer Perioden durch gebildetes Eis zertrümmerte und so der Einwirkung der Atmosphärilien zugänglicher gemachte Gestein. Durch starke atmosphärische Niederschläge, sowie durch das Eintreten einer niederen Temperatur können an oder in der Nähe der Erdoberfläche verlaufende Fäulnissprocesse, welche erhebliche Mengen löslicher Stoffe erzeugen, verlangsamt oder sistirt werden; Meteorwässer, welche bei dem raschen Durchströmen der oberen Erdschichten nur im begrenzten Umfange Gelegenheit gehabt haben, lösliche Stoffe aufzunehmen, können sich den Wasserläufen und den über schwer durchlässigen Schichten bereits angesammelten, reichlich mit gelösten Substanzen beladenen Wässern beimischen; profuse Regengüsse können Bestandtheile der obersten Erdschichten in offene Gewässer schwemmen etc. etc. Es ist daher ohne Weiteres ersichtlich, dass das zu verschiedenen Zeiten von derselben Quelle gelieferte oder aus dem nämlichen Brunnen entnommene oder an ein und derselben Stelle aus einem Flusse geschöpfte Wasser nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben, d. h. nicht immer dieselben gelösten und schwebenden Bestandtheile in unveränderlichen Mengenverhältnissen enthalten kann. In der

Ebene, wo ein langsameres Vordringen und im Allgemeinen eine grössere Vertheilung der Meteorwässer stattfindet, wo daher mehr Gelegenheit zum Ausgleich der die normalen Mischungsverhältnisse störenden Momente gegeben ist, zeigt das Wasser, wie der eine von uns bei der Untersuchung von Wässern aus der norddeutschen Tiefebene vielfach beobachtet hat, in dem Gehalt an einzelnen Bestandtheilen zu verschiedenen Zeiten gewöhnlich weniger ausgesprochene Verschiedenheiten, als das Wasser in gebirgigen Gegenden; wie aber aus der Tabelle S. 9 ersichtlich ist, unterliegt der Gehalt an einzelnen Bestandtheilen moorigem Grund entnommener Wässer nicht unerheblichen Schwankungen. Es ist ferner selbstverständlich, dass auch in der Ebene das Wasser aus Flüssen, welche in Gebirgen entspringen, sich vielfach ebenso wie Gebirgswasser verhält. Unterschiede in der Zusammensetzung treten ferner zu verschiedenen Zeiten weit mehr bei den in der Nähe der Erdoberfläche entnommenen, als bei den tieferen Erdschichten entstammenden Wässern hervor. Die Gründe dieser Erscheinung bedürfen nach den bei Erörterung der Bodenfiltration gegebenen Erläuterungen keines weiteren Commentars.

Um zu veranschaulichen, in welcher Weise unter Umständen der Gehalt der natürlichen Wässer an einzelnen Bestandtheilen schwankt, theilen wir im Folgenden die Ergebnisse von Beobachtungen mit, welche E. Reichardt[1]) bei der während eines Jahres zwölf Male wiederholten Analyse dreier Wässer, und zwar: 1) des Wassers einer aus dem Kalkgebirge in der Nähe von Jena zu Tage tretenden Quelle, 2) des Wassers aus einem verunreinigten Pumpbrunnen in Jena und 3) des Wassers der Saale gemacht hat.

---

[1]) E. Reichardt, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers 1880, Seite 62 und 63. Man vergleiche auch die Tabelle S. 9.

Es enthielten in 100 000 Theilen:				
die nachstehend verzeichneten Wässer: Theile:		Quell-wasser	Saale-wasser	Brunnen-wasser
Abdampfrückstand . . .	Min.-Zahl	29,00	8,00	160,00
	Max.-Zahl	47,00	31,20	241,00
Salpetersäure	Min.-Zahl	0,11	0,11	6,48
	Max.-Zahl	0,54	0,65	11,77
Chlor	Min.-Zahl	0,52	0,57	8,28
	Max.-Zahl	1,15	2,17	17,74
Schwefelsäure	Min.-Zahl	1,03	0,69	28,88
	Max.-Zahl	2,72	6,35	73,10
Kohlensäure	Min.-Zahl	18,09	6,01	18,76
	Max.-Zahl	36,43	12,84	96,88
Kalk u. Magnesia (Härte)	Min.-Zahl	13,59	2,30	45,20
	Max.-Zahl	18,49	11,69	60,42
Die darin vorhandenen organischen Stoffe reducirten Ka Mn O_4	Min.-Zahl	0,03	0,19	0,36
	Max.-Zahl	0,25	0,82	1,26

Natürliche Reinigungsprocesse des Wassers.

Das Wasser findet an der Erdoberfläche, zumal in bewohnten Orten, in der Nähe von landwirthschaftlichen, gewerblichen und industriellen Betrieben Gelegenheit, sich mit löslichen und schwebenden Bestandtheilen zu beladen. Den dadurch bedingten Verunreinigungen der Wässer wirken natürliche Reinigungsprocesse entgegen, welche mehr oder weniger vollständig verhindern, dass die in ein Wasser gelangten Stoffe von demselben auf grössere Entfernungen fortgeführt werden.

Das verunreinigte Wasser versickert entweder in den Boden, oder wird den offenen Wasserläufen zugeführt. Wir haben es auf beiden Wegen zu verfolgen.

Einfluss der Bodenfiltration. Der Boden, in welchem einerseits reine Wässer auf die früher erläuterte Weise sich mit gelösten und aufgeschwemmten Stoffen beladen, wirkt andererseits reinigend auf Schmutzwässer ein, die etwas weitere Strecken desselben durchströmen. Durch die Bodenfiltration werden den verunreinigten Wässern nicht nur aufgeschwemmte, sondern auch gelöste Bestand-

theile entzogen. Chemische und physikalische Momente wirken zusammen, um dieses Ergebniss herbeizuführen. Auf den Verlauf der Bodenfiltration ist daher sowohl die chemische Zusammensetzung des Erdbodens, als auch seine physikalische Beschaffenheit — zumal seine grössere oder geringere Porosität — von Einfluss.

Die Stoffe, welche in dem in den Boden eindringenden Wasser enthalten sind, treten mit den Bestandtheilen der Erdschichten alsbald in chemische Wechselwirkung. Die dabei stattfindenden Umsetzungen sind meist leicht verständlich:

Alkalimetallsilicate, welche von der an der Erdoberfläche erfolgten Verwitterung von Silicaten herrühren, geben mit gleichzeitig gelösten Calciumsalzen unlösliches Calciumsilicat, oder werden direct von Kalkschichten unter Bildung unlöslicher Doppelsilicate gebunden. In ähnlicher Weise werden lösliche Verbindungen der Phosphorsäure schnell in unlösliche Phosphate umgewandelt und daher von dem Boden energisch zurückgehalten. Im Wasser aufgelöste Salze schwerer Metalle, z. B. Sulfate des Eisens, Mangans und Zinks, werden von calciumcarbonathaltigen Bodenschichten leicht unter Abscheidung von Carbonaten oder Oxydhydraten der betreffenden Metalle zerlegt, u. s. f.

Bei dem Verweilen des Wassers im Boden findet jedoch nicht unter allen Umständen eine Verminderung, sondern je nach der chemischen Natur der durchsickerten Schichten gelegentlich auch eine Vermehrung der gelösten Mineralstoffe statt, da das Wasser nie aufhört, auch als Lösungsmittel eine Rolle zu spielen. Es ist bemerkenswerth, dass unreine Wässer, die viel Salze gelöst enthalten, in der Regel auf das durchströmte Gestein stärker zersetzend einwirken, als reine oder nahezu reine Wässer von nur geringem Salzgehalt. Kali, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure werden z. B. der Ackerkrume weit leichter von einer Kochsalzlösung als von destillirtem Wasser entzogen, und Chlorcalcium, sowie Chlormagnesium verhalten sich in Auflösung in dieser Beziehung dem Chlornatrium durchaus analog[1]).

Wie schon bemerkt, wirken nicht nur chemische, sondern auch physikalische Factoren auf den Verlauf der Bodenfiltration ein.

Der Porositätsgrad des als Filter fungirenden Bodens bedingt die mehr oder weniger vollständige Entfernung der aufgeschwemmten Stoffe aus dem filtrirenden Wasser. Der Uebergang von solchen löslichen Substanzen, welche mit keinem Bodenbestandtheile schwer

---

[1]) Siehe auch J. König, Verunreinigung der Gewässer u. s. f. Berlin (Julius Springer) 1887, S. 391 und 404.

oder unlösliche Verbindungen bilden, aus dem Wasser in den damit durchtränkten Boden, ist ebenfalls ein wesentlich physikalischer, allerdings noch nicht völlig aufgeklärter Vorgang. Auffallend ist, dass die Anziehung des Bodens sich nicht gleichmässig auf alle löslichen Körper der gedachten Art erstreckt, dass z. B. auf einem humusreichen Boden Kalium- und Ammoniakverbindungen schnell aufgesogen werden, während Nitrate, Sulfate und Chloride anderer Metalle dieser Wirkung in weit geringerem Grade unterliegen. So lange das Wasser in den oberen Erdschichten verweilt, können demselben indessen durch Vegetationsvorgänge auch derartige Nitrate, Sulfate und Chloride, weil sie meist leicht in den Organismus der Pflanzen übergehen, in grösserer Menge entzogen werden. Bei der Reinigung von Schmutzwässern durch Berieselung ist die soeben erwähnte Mitwirkung einer vorhandenen Vegetation von hervorragender Bedeutung.

Ausser den erörterten verdienen auch die folgenden Vorgänge bei der Bodenfiltration Beachtung:

Während das Wasser durch luftreiche Bodenschichten sickert, findet in Folge von Fermentationen (Verwesungs- und Fäulnissprocessen) die Mineralisirung der gelösten organischen Materie statt. Aus den stickstoffhaltigen organischen Stoffen entstehen Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure. Ammoniak und salpetrige Säure gehen unter geeigneten Bedingungen in Salpetersäure über; andererseits können aber auch Nitrate durch die im Boden stattfindenden Fermentationen zu Nitriten und Ammoniak reducirt werden. Die zuletzt genannten beiden Verbindungen verschwinden vollständig aus dem Wasser, wenn dasselbe in der Erde längere Strecken zurücklegt, ohne dabei neuen Verunreinigungen ausgesetzt zu sein.

Einen zuweilen ganz erheblichen Gehalt an Ammoniak zeigen die Grundwässer aus Moorgegenden. Schon in wenig tiefen Bodenschichten sind solche Wässer vollkommen frei von gelöstem Sauerstoff; die Mineralisirungsprocesse der aus der Moorvegetation stammenden stickstoffhaltigen, organischen Substanzen verlaufen daher unter Verhältnissen, die eine Nitrification ausschliessen und bei welchen nur Ammoniak als stickstoffhaltiges Endproduct jener Processe aufzutreten scheint[1]).

Auch wird man das häufige Auftreten von Schwefelwasserstoff in solchen Grundwässern mit Reductionsvorgängen, die bei Abwesenheit freien Sauerstoffs stattfinden und bei welchen sich Schwefelwasserstoff aus Sulfaten bildet, in Zusammenhang bringen müssen.

[1]) Vergl. Bernh. Fischer, Ueber das Grundwasser in Kiel etc. Zeitschrift für Hygiene 13, 251.

Im Verein mit der aus der Bodenluft aufgenommenen Kohlensäure, die zum Theil von der Mineralisirung organischer Stoffe herstammt, bewirkt das Wasser die Auflösung von Carbonaten des Calciums und Magnesiums, welche in den meisten Bodenarten in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sind. Die genannten Carbonate scheiden sich mehr oder weniger vollständig aus dem Wasser wieder ab, wenn die Kohlensäure, welche sie in Lösung hält, Gelegenheit findet, in kohlensäurearme Luftschichten zu entweichen. Ferrocarbonat wird häufig in tieferen, zumal braunkohlehaltigen Bodenschichten von Wässern aufgenommen, welche sich in den oberen Erdschichten bei der Verwesung der daselbst vorhandenen organischen Materie mit Kohlensäure beladen haben und gleichzeitig des gelösten Sauerstoffs zum grösseren Theil beraubt worden sind. Das durch Kohlensäure in Lösung gehaltene kohlensaure Eisen schlägt sich als unlösliches Eisensesquioxydhydrat nieder, sobald sauerstoffreiche Luftschichten im Boden auf das betreffende Wasser einwirken.

Auf den Verlauf der die Aufnahme bezw. Entfernung der angeführten löslichen Bestandtheile des Wassers bewirkenden chemischen Processe und Fermentationen ist also auch die Durchlüftung des Bodens von wesentlichem Einfluss. Dieses wird wieder durch die Porosität des Bodens und das von der Durchlässigkeit der Erdschichten, sowie der grösseren oder geringeren Neigung der undurchlässigen Schicht abhängige, schnellere oder langsamere Fliessen des Grundwassers bedingt u. s. f.

In den tieferen Gesteinsschichten gelangen nur dann weitere lösliche Stoffe in das Wasser, wenn die ersteren Gyps, Alkalimetallsalze oder z. B. in Braunkohlen- oder Steinkohlenlagern Kohlensäurequellen enthalten, welche letzteren das Wasser besonders befähigen, von Neuem zersetzend auf das durchströmte Gestein zu wirken. Diese Verhältnisse treffen indessen nicht als Regel, sondern nur ausnahmsweise zu.

Wie aus der vorstehenden Schilderung erhellt, ist die Zusammensetzung der dem Boden entstammenden Wässer von vielen und wechselvollen Factoren abhängig. Im Allgemeinen aber geht die Tendenz der bei der Bodenfiltration eintretenden Processe dahin, Stoffe, welche das Wasser an der Erdoberfläche oder in den oberen Bodenschichten aufgenommen hat, daraus mehr oder weniger wieder zu entfernen. Wässer, welche weite Bodenschichten durchströmt haben, zeigen daher in der Regel einen geringeren Gehalt an gelösten Stoffen als Wässer, welche in der Nähe der Erdoberfläche entnommen sind. Die ersteren sind vor den letzteren auch

dadurch ausgezeichnet, dass schwebende Bestandtheile und organische Stoffe sich darin entweder gar nicht, oder nur in äusserst geringer Menge vorfinden, dass sie ganz frei von leicht veränderlichen organischen Verbindungen sind und directe Zerfallproducte pflanzlicher und thierischer Reste nicht enthalten.

Die Selbstreinigung der Wasserläufe. Es ist eine bekannte Thatsache, dass starke Verunreinigungen, welche mit schmutzigen Tagewässern, Sielwässern und den Abflüssen aus landwirthschaftlichen, sowie gewerblichen oder industriellen Betrieben in Flüsse und Bäche gelangen, darin nach kurzer Zeit nicht mehr nachzuweisen sind. Diese Erscheinung darf nicht allein auf Rechnung der stattfindenden starken Verdünnung der verunreinigenden Zuflüsse gesetzt werden, sondern wird ausserdem durch eine Reihe anderer Vorgänge bedingt.

Die schwebenden Bestandtheile setzen sich in den Wasserläufen allmählich ab; die dazu erforderliche Zeitdauer ist von dem Grade der Vertheilung der suspendirten Substanzen, ihrem Volumgewicht und der Bewegung (Geschwindigkeit) des Wassers abhängig.

Die Bicarbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens, welche durch ober- und unterirdische Zuflüsse in die Flüsse, Bäche etc. gelangen, verlieren nach und nach Kohlensäure, und die dadurch entstehenden, äusserst fein vertheilten Niederschläge reissen gelöste Bestandtheile mit nieder. Die Fermentationen, die Oxydations- und Reductionsvorgänge, welche die Zersetzung und Mineralisirung der organischen Stoffe, sowie die Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure bewirken, schreiten, allerdings weit langsamer als im Boden, auch im Wasser fort.

Die in den Wasserläufen vorhandene Vegetation, sowie die Flächenanziehung des Flussbettes wirken zusammen, um dem Wasser lösliche Bestandtheile zu entziehen. Endlich darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Flussbetten keineswegs undurchlässig sind. Es gelangt durch dieselben sowohl Grundwasser in die Flüsse, wie aus diesen wiederum Wasser in den benachbarten Boden übertritt. Es besteht mithin zwischen dem Wasser der Flüsse, Bäche etc. und dem Grundwasser eine andauernde Wechselwirkung und daher durch Endosmose und Exosmose auch ein fortwährender Austausch der in dem einen und anderen gelösten Stoffe. Auf der Gesammtheit dieser Vorgänge beruht die Selbstreinigung der Wasserläufe[1]).

---

[1]) Siehe auch Capitel „Selbstreinigung" im II. Theil dieses Werkes.

Es ist nach dem Gesagten selbstverständlich, dass weder die Wirkung der Bodenfiltration, noch die der Selbstreinigung der Wasserläufe eine unbegrenzte ist. Man darf daher keineswegs erwarten, dass ein schmutziges Wasser, nachdem es auf eine kurze Strecke einen Boden passirt hat, der andauernden Verunreinigungen ausgesetzt ist, ausgiebig gereinigt werde, oder dass ein kleiner, stark verunreinigter Wasserlauf, nachdem er wenige tausend Fuss weiter geflossen ist, wieder brauchbares Wasser liefere. Wir bemerken dies ausdrücklich, da derartige Anforderungen des Oefteren an das Wasser von Flachbrunnen, die sich in schmutzigen Höfen in der Nähe von Düngerhaufen oder Senkgruben befinden, sowie von kleinen Bächen gestellt werden, welche Sielwässer und industrielle Abfallwässer in grösster Menge aufnehmen.

Einfluss bewohnter Orte auf die Beschaffenheit der Wässer, welche den Untergrund derselben durchströmen.

Wir haben bisher allgemein die Bedingungen ins Auge gefasst, unter denen lösliche und aufgeschwemmte Bestandtheile von den natürlichen Wässern aufgenommen und daraus wieder entfernt werden. Besondere Verhältnisse zur Verunreinigung des Wassers sind in dem Untergrunde bewohnter Orte gegeben, wenn in denselben, was gewöhnlich geschieht, grosse Mengen pflanzlicher und thierischer Ueberreste gelangen. Fäces und Urin, Abfälle aus der Küche, gewerblichen Anstalten u. s. w. kommen dabei in Frage.

Die organische Materie der pflanzlichen Organismen besteht zum grössten Theil aus Kohlehydraten und in naher Beziehung dazu stehenden Verbindungen, zum geringeren Theil aus Eiweisssubstanzen, Fetten u. s. f. Die zuletzt genannten Körperklassen finden sich zumal in dem thierischen Organismus. In den Urin gehen die verschiedenartigsten Verbindungen über. Von organischen Stoffen kommen darin Harnstoff, Harnsäure und Hippursäure in grösserer Menge vor; ausserdem sind Körper, welche der Harnsäure nahe stehen, wie Allantoin, Oxalursäure, Xanthin, Guanin, Kreatin, Kreatinin, ferner einbasische Säuren der aliphatischen Reihe, sowie Oxalsäure, Milchsäure, Glycerinphosphorsäure und die Aetherschwefelsäuren des Phenols, Kresols, Brenzcatechins, Indoxyls und Skatoxyls als organische Harnbestandtheile, und Kochsalz, Chlorkalium, Kaliumsulfat, Natriumphosphat, Calcium- und Magnesiumsalze, lösliche Kieselsäure und Ammoniakverbindungen als mineralische Harnbestandtheile zu nennen. In den Fäces befinden sich

Mucin, zerfallene Epithelzellen, Reste der Galle (Gallensäuren und Gallenfarbstoffe), Cholesterin, Calciumsalze der höheren Fettsäuren, unverdaute Speisereste pflanzlichen und thierischen Ursprungs, darunter zumal Hornsubstanzen, sowie Cellulose u. s. f.

Wenn diese Stoffe, in engen Räumen zusammengedrängt, bei mangelndem Zutritt des Sauerstoffs der Luft unter dem Einfluss von ungeformten Fermenten und Mikroorganismen in Fäulniss übergehen, so verlaufen wesentlich andere Reactionen, als diejenigen sind, welche bei reichlichem Zutritt des Sauerstoffs der Luft eintreten und welche z. B. die in der Ackerkrume vorhandenen organischen Reste rasch in Mineralstoffe verwandeln.

Zur Zeit sind die Fäulnissvorgänge noch ungenügend aufgeklärt. Es spielen dabei bekanntlich Mikroorganismen eine hervorragende Rolle. Wir lassen die betheiligten Mikroorganismen an dieser Stelle absichtlich möglichst bei Seite, um die Aufmerksamkeit des Lesers in erster Linie auf die durch Fäulnissprocesse bewirkten chemischen Veränderungen zu lenken.

Wir wissen, dass Kohlensäure, Wasserstoff, Sumpfgas (Methan), Ammoniak und Schwefelwasserstoff gewöhnliche Producte der Fäulniss organischer Materie sind und dass salpetrige Säure sowie Salpetersäure aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen entstehen, wenn dieselben in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalimetallcarbonaten faulen. Auch ist es bekannt, dass der Harnstoff des Urins bei der Fäulniss in kohlensaures Ammoniak übergeht. Ausserdem hat die neuere Forschung eine ganze Reihe von organischen Verbindungen kennen gelehrt, welche unter dem Einfluss von Fermenten und fermentbildenden Mikroorganismen sich aus Eiweisssubstanzen, Fetten und Kohlehydraten bilden. Um dem Leser eine Anschauung von der Mannigfaltigkeit der dabei in Frage kommenden organischen Substanzen zu verschaffen, geben wir im Folgenden eine gedrängte Uebersicht derselben, indem wir gleichzeitig hervorheben, dass diese Reihe durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht und dass wir noch weit davon entfernt sind, alle Producte der Fäulniss von Eiweisskörpern, Fetten und Kohlehydraten zu kennen.

Als Producte der Fäulniss von Eiweisssubstanzen sind Peptone, Amidoderivate von ein- und zweibasischen Säuren der fetten Reihe (Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure etc.), Säuren der fetten Reihe (Valeriansäure, Buttersäure u. s. f.), monosubstituirte Ammoniake, Trimethylamin, Phenol, Kresol, Indol, Skatol, Tyrosin, Hydroparacumarsäure, Paroxyalphatoluylsäure, Hydrozimmtsäure und Alphatoluylsäure seit einiger Zeit bekannt; ausserdem verdienen

die von L. Brieger[1]) unter den Producten der Fäulniss von Proteïnsubstanzen aufgefundenen organischen Basen: Cholin, Neuridin, Neurin, Muscarin, eine mit dem Aethylendiamin isomere Base, Gadinin, Cadaverin (Pentamethylendiamin), Putrescin, Saprin, Mydaleïn, Dimethylamin und Triäthylamin, unter denen Neurin, Muscarin, die Isomere des Aethylendiamins und Mydaleïn durch hervorragend giftige Eigenschaften ausgezeichnet sind, besondere Beachtung. Die Fette zerfallen bei Fermentationen zunächst in Glycerin und Fettsäuren; Stärke wird durch ungeformte Fermente allmählich in Zucker übergeführt, woraus durch fermentbildende Mikroorganismen Alkohole, Aldehyde und Säuren der fetten Reihe entstehen können. F. Hoppe-Seyler[2]) hat dargethan, dass Cellulose bei Fermentationen, welche durch eine bestimmte, im Schlamm von Flüssen, Bächen und Seen enthaltene Spaltpilzart (Amylobacter von van Tieghem) eingeleitet werden, ohne nachweisbare Bildung von Zwischenproducten allmählich in Kohlensäure und Methan zerfällt. Der genannte Autor hat bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass die bei Fermentationen häufig beobachtete Reduction anwesender Sulfate zu Sulfiden (von Eisensulfat zu Schwefeleisen und Gyps zu Schwefelcalcium) durchaus nicht im Verlauf eines selbständigen chemischen Processes erfolge, sondern auf secundären Reactionen beruhe, welche durch die bei Gährungen ausgelöste chemische Energie ermöglicht werden. — Endlich sind als Producte einer eigenartigen, mit der obigen Fermentation der Cellulose allem Anschein nach in keinerlei Zusammenhang stehenden Verwesung von Kohlehydraten die chemisch ungenügend charakterisirten, schwierig völlig zu oxydirenden Körper zu nennen, welche als Huminsubstanzen (Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure, Geïnsäure etc.) bezeichnet worden sind und aus denen die in den reineren natürlichen Wässern vorhandenen organischen Stoffe zum grösseren Theil bestehen.

Aus der vorstehenden Schilderung erhellt, dass die verschiedenartigsten organischen Verbindungen in Wässer gelangen können, welche einen mit organischen Abfällen verunreinigten Boden auslaugen. Gleichzeitig treten auch Mineralverbindungen in grösserer Anzahl in solche Wässer über. Dieselben haben meist Gelegenheit, Phosphate, Sulfate und Chloride der Alkalimetalle aufzunehmen, welche sich in thierischen Dejectionen, sowie pflanzlichen und thierischen Ueberresten finden, und beladen sich ausserdem mit

---

[1]) Ueber Ptomaïne und Weitere Untersuchungen über Ptomaïne von L. Brieger. Berlin 1885.

[2]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1886, 10, 5. Heft, S. 401.

weiteren Mengen löslicher Salze des Calciums und Magnesiums, welche durch Einwirkung der bei der Fäulniss gebildeten Säuren, Kohlensäure und Salpetersäure, auf die Bestandtheile des Bodens entstehen.

Die Verunreinigungen des Bodens sind ungleichartig. Aus den Eiweisskörpern bilden sich bei Fermentationen andere Producte, als aus Fetten und Kohlehydraten. Ein und dieselbe organische Materie kann durch Fermentationen, welche unter verschiedenen Bedingungen verlaufen, in verschiedener Weise verändert werden. Wir brauchen daher nicht besonders hervorzuheben, dass die mit Fäulnissproducten verunreinigten Wässer nicht immer die nämlichen und besonders nicht alle oben angeführten Verbindungen enthalten.

An welchen Eigenschaften sind nun mit Fäulnissproducten verunreinigte Wässer zu erkennen? Der Gedanke liegt nahe, darin die organischen Verbindungen aufzusuchen, welche Fäulnissproducte sind und welche sich in den von Fäulnissproducten freien Wässern niemals finden. Allein es kommen dabei so mannigfach verschiedene Verbindungen in Frage, dieselben sind selbst in stark verunreinigten Wässern immer in so geringer Menge vorhanden, werden darin so leicht weiter zersetzt, und der analytische Nachweis einzelner von ihnen in sehr verdünnten Lösungen bietet zur Zeit noch so grosse Schwierigkeiten dar, dass man denselben bis jetzt in den natürlichen Wässern selten versucht und sich bei der Wasseranalyse bisher, mit wenigen Ausnahmen, auf allgemeine Reactionen der organischen Stoffe beschränkt hat.

Der Nachweis der fraglichen Verunreinigung der Wässer ist daher auf andere Weise zu führen. Wir wollen versuchen, im Folgenden zu erläutern, an welchen allgemeineren Eigenschaften mit Fäulnissproducten verunreinigte Wässer als solche zu erkennen sind.

Eine mit Fäulnissproducten beladene Bodenlauge wird Reste organisirter Materie und Mikroorganismen enthalten, insofern die schwebenden Stoffe daraus durch eine ausreichende Bodenfiltration noch nicht entfernt sind; *sie wird sehr intensive Reactionen auf organische, zumal stickstoffhaltige Verbindungen geben*, da, wie erwähnt, die bei mangelndem Sauerstoffzutritt verlaufenden Fermentationen organische Materie nicht alsbald vollständig mineralisiren; *sie wird gewöhnlich hohe Härtegrade zeigen*, da Kohlensäure ein stetes Product von Fäulnissprocessen ist und die in kohlensäurehaltigem Wasser löslichen Carbonate des Calciums und Magnesiums kaum

jemals im Untergrunde bewohnter Orte fehlen; sie wird grössere Mengen von bei allen Fäulnissprocessen gebildetem Ammoniak enthalten, wenn sie von dem Fäulnissherde bis zu dem Orte der Entnahme weitere Strecken des diese Verbindung energisch zurückhaltenden Bodens nicht passirt hat; sie kann salpetrige Säure enthalten, wenn Fermentationen darin noch andauern, oder wenn sie auf dem Wege vom Fäulnissherde bis zur Entnahme sauerstoffreichen Luftschichten nicht begegnet ist; es können sich darin grössere Mengen von Salpetersäure befinden, wenn ein reichlicher Zutritt sauerstoffhaltiger Luft zu den Fäulnissherden des Bodens das Eintreten der Salpetersäuregährungen bereits ermöglicht hat. Schwefelwasserstoff wird in faulender Bodenlauge vorhanden sein, so lange dieselbe nicht mit eisenoxydhaltigen Erdschichten oder sauerstoffreicher Luft in Berührung gekommen ist, wodurch die betreffende Verbindung leicht unter Bildung von Schwefeleisen, beziehungsweise Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Ausser den angeführten eigentlichen Fäulnissproducten werden in die gefaulte Bodenlauge diejenigen löslichen Mineralstoffe gelangen, welche in den faulenden Stoffen bereits präformirt enthalten sind und daher gleichzeitig mit den Fäulnissproducten von dem Wasser aufgenommen werden. Phosphate, Sulfate, Chloride der Alkalimetalle und unter den letzteren zumal Kochsalz kommen, wie bereits angeführt wurde, hierbei besonders in Frage. Ein hoher Kochsalzgehalt des Grundwassers entstammt vielfach dem Urin; Kalisalze gelangen auch aus faulenden Fleischtheilen in das Wasser. Ein hoher Kaligehalt deutet jedoch nicht unter allen Umständen auf faulige Verunreinigungen, da das Grundwasser Kaliverbindungen auch aus der Asche der Brennmaterialien auslaugen kann, welche allerdings meist zusammen mit pflanzlichen und thierischen Ueberresten in den Boden gelangt.

Die erläuterten Eigenschaften eines mit Fäulnissproducten verunreinigten Wassers sind mit Hülfe des Mikroskops und der chemischen Analyse unschwer zu erkennen. Auf diese Eigenschaften ist daher ein Wasser zu prüfen, wenn man ein Urtheil über eine etwaige Verunreinigung desselben mit faulender Bodenlauge gewinnen will.

Von den Fäulnissproducten und den dieselben begleitenden Substanzen, welche das Wasser an irgend einer Stelle eines verunreinigten Untergrundes aufnimmt, bleiben nur wenige längere Zeit darin. Die früher geschilderten Wirkungen der Bodenfiltration bedingen, dass die Bodenlauge immer reiner wird, je weitere Strecken sie im Untergrunde zurücklegt. Die schwebenden Bestandtheile,

darunter die Reste organisirter Materie und auch die Mikroorganismen, die leicht veränderlichen organischen Verbindungen, Ammoniak, salpetrige Säure, Phosphorsäure und Kalisalze werden daraus zuerst entfernt, während davon die Sulfate, Nitrate und Chloride des Natriums, des Calciums und Magnesiums, wie auch die durch Kohlensäure in Lösung gehaltenen Carbonate der zuletzt genannten beiden Elemente oft auf weitere Entfernungen fortgeführt werden.

Wenn man ermitteln will, ob gefaulte oder faulende Bodenlauge direct in irgend ein Wasser gelangt, so hat man dasselbe auf die Anwesenheit von Resten organisirter Materie, auf das Vorhandensein einer grösseren Anzahl von Mikroorganismen, auf gelöste organische Substanzen, auf Ammoniak, salpetrige Säure, und, wo möglich, auch auf Kaliumsalze, d. h. auf diejenigen Bestandtheile der Bodenlauge, welche daraus durch Bodenfiltration am leichtesten entfernt werden, in erster Linie zu prüfen. Wenn neben grösseren Mengen dieser Stoffe erhebliche Quantitäten von Nitraten, Sulfaten, Chloriden und Carbonaten des Natriums, Calciums und Magnesiums in einem Grundwasser zugegen sind, so wird dadurch die Verunreinigung desselben mit Fäulnissproducten um so deutlicher angezeigt. Wenn die zuletzt erwähnten, schwierig von dem Boden zurückgehaltenen Salze sich indessen ohne die zuerst angeführten Substanzen oder neben nur sehr geringen Mengen der zuerst erwähnten Körper in einem Grundwasser befinden, so ist man durchaus zu der Annahme berechtigt, dass das Wasser, selbst wenn eine Verunreinigung desselben mit Fäulnissproducten stattgefunden hat, vor der Entnahme dem reinigenden Einflusse einer ausgiebigen Bodenfiltration ausgesetzt gewesen ist. Durch den ausschliesslichen Nachweis von Sulfaten, Nitraten und Chloriden in einem Grundwasser kann man daher keinen Aufschluss darüber erlangen, ob sich in demselben noch wesentliche Mengen von den eigentlichen Fäulnissproducten befinden.

Es ist bekannt, dass verschiedene Grundwasserströme in dem Untergrunde oft nahe bei einander, durch undurchlässige oder wenig durchlässige Schichten getrennt, von den höher gelegenen Punkten nach den tieferen Stellen fliessen und dass stagnirendes Grundwasser sich zuweilen auf Mulden undurchlässiger Schichten in grösserer Menge ansammelt. Ob faulende Bodenlauge sich rascher oder langsamer fortbewegt, rascher oder langsamer grösseren Mengen reineren Wassers beimischt, wird hauptsächlich durch diese Verhältnisse bedingt. Es ist somit ohne Weiteres verständlich, dass in geringer

Entfernung von einander in den Boden eingelassene Brunnen unter Umständen Wasser von durchaus verschiedenem Gehalt an gelösten und schwebenden Bestandtheilen liefern, und dass nicht in jeden Brunnen, welcher sein Wasser aus dem Untergrunde bewohnter Orte schöpft, faulende Bodenlauge direct oder unvollständig filtrirt gelangen wird. Da die undurchlässigen Schichten oft Risse enthalten, so sind allerdings fast alle durch einen stark verunreinigten Boden niedergetriebenen Brunnen, und unter ihnen besonders diejenigen, welche ihr Wasser den oberen Erdschichten entnehmen, dieser Eventualität in höherem oder geringerem Grade ausgesetzt. Nur dem Umstande, dass das Wasser sich im Boden in der Regel nur langsam weiter bewegt, in einem solchen Falle also lange Zeit der Wirkung der Bodenfiltration unterliegt, ist es zu danken, dass auch in das Wasser derartiger Brunnen nicht immer starke Verunreinigungen gelangen.

Um zu veranschaulichen, bis zu welchem Grade Verunreinigungen unter geeigneten Bedingungen von der Bodenlauge aus in Brunnen gelangen, führen wir an, dass z. B. J. Fodor[1]) bei der Untersuchung der Pester Brunnen Wässern begegnet ist, welche in 100000 Theilen

bis zu 584,5 Theile feste Rückstände,
„ „ 77,7 „ Chlor,
„ „ 135,0 „ Salpetersäure (N_2O_5),
„ „ 0,51, ja sogar 21,8 Theile salpetrige Säure (N_2O_3) sowie
„ „ 13,0 Theile Ammoniak

enthielten, und deren in 100000 Theilen vorhandenen organischen Substanzen bis zu 17,6 Theile Kaliumpermanganat reducirten.

Die angeführten Werthe sind allerdings aussergewöhnlich hohe, hinter welchen die bei der Analyse stark verunreinigter Wässer anderer Städte gefundenen Zahlen meist sehr erheblich zurückbleiben. Auch in Pest ergeben sich andere Durchschnittszahlen; so wurden z. B. in 80 Brunnen des durch stark verunreinigten Untergrund ausgezeichneten Josefsstadttheiles auf 100000 Theile berechnet im Mittel gefunden:

299 Theile feste Rückstände,
39,4 „ Chlor,
63,2 „ Salpetersäure,
0,02 „ salpetrige Säure,
0,46 „ Ammoniak, und zur Oxydation der organischen Stoffe erforderlich:
1,45 „ Kaliumpermanganat.

[1]) J. Fodor, Boden und Wasser, S. 286 und 287. Braunschweig 1882.

Verunreinigungen der Wasserläufe, Teiche und Seen.

Den Wasserläufen, Teichen und Seen werden aus Aborten, sowie durch Abwässer aus Haushaltungen, landwirthschaftlichen und anderen gewerblichen Betrieben etc. vielfach dieselben Substanzen direct zugeführt, welche in dem verunreinigten Untergrunde bewohnter Orte vorhanden sind.

Manche Wasserläufe haben auch die verschiedenartigsten Abwässer der Grossindustrie aufzunehmen. Wir wollen versuchen, die Natur dieser Abwässer etwas näher zu kennzeichnen. Von der Textilindustrie gehen mannigfache Verunreinigungen aus. Die Wollwäschereien, Bleichereien, Färbereien und Druckereien schicken in ihren Abwässern Seife, Walkerde, Leim, Blut, Koth, Farbstoffe und Chemikalien in die Wasserläufe. Beim Rosten der Lein- und Hanffaser gehen eiweissartige Substanzen in Fäulniss über, Pflanzenfette werden dabei zersetzt, indem die bereits im vorigen Capitel charakterisirten Producte entstehen. Verunreinigungen mit leicht zersetzlichen, theilweise faulenden organischen Verbindungen gehen von Papierfabriken, Stärke- und Zuckerfabriken, Brauereien und Spiritusbrennereien, sowie Leimfabriken und Gerbereien aus.

Arsen, sowie seine Sauerstoff- und Schwefelverbindungen finden mancherlei gewerbliche Anwendungen, so metallisches Arsen bei der Schrotbereitung, arsenige Säure bei der Darstellung grüner Malerfarben, Arsensäure als Oxydationsmittel in der Theerfarbenindustrie, arsenige Säure und Arsensäure als Beizen in Färbereien und Druckereien, Schwefelarsen (Rhusma) als Mittel zum Enthaaren thierischer Häute u. s. f. Von allen den genannten Betrieben können Abwässer ausgehen, in denen beachtenswerthe Mengen von Arsen enthalten sind.

Reichardt[1]) fand im Schlamm eines Wassers, in welches sich die Abwässer einer Gerberei ergossen, etwa 100 Schritte von der Einflussstelle entfernt, gegen 0,6 Proc. Arsenik in der bei 100° getrockneten Masse. In einem zweiten Falle, wo die giftige Wirkung erst eine halbe bis eine Stunde von den Gerbereien entfernt bemerkt wurde, enthielt der bei 100° getrocknete Schlamm 0,014 Proc. Arsenik und in noch grösserer Entfernung noch 0,013 Proc.[2]).

[1]) Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, Halle 1880, S. 111.

[2]) Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht versäumen, auf die allgemeine Verbreitung des Arsens in der Natur und damit in Zusammenhang stehend auf sein häufiges, wenn auch meist nur spurenweises Auftreten in

Die Abwässer der Gasfabriken enthalten neben theerigen Bestandtheilen zumal Ammoniakverbindungen (Ammoniumcarbonat, Rhodanammonium, Schwefelammonium), und mannigfaltig verschiedene chemische Verbindungen ergiessen sich mit den Abwässern chemischer Fabriken in die Wasserläufe u. s. f.

Wenn die mit faulenden Abfällen beladenen Abwässer in Flüsse, Seen etc. gelangen, so verlangsamen sich in Folge der stattfindenden Verdünnung die Fermentationen, sie hören zum Theil ganz auf, oder nehmen unter veränderten Bedingungen einen anderen Verlauf. Die in den Abwässern verschiedener Fabriken vorhandenen gelösten chemischen Verbindungen setzen sich vielfach unter Erzeugung von Niederschlägen um, und die bereits Seite 19 bei Besprechung der Selbstreinigung der Wasserläufe erörterten Umstände bedingen, dass die den Flüssen, Seen etc. zugeführten Verunreinigungen nach einiger Zeit darin nicht mehr nachzuweisen sind. Ob ein Fluss im Stande ist, grössere oder geringere Verunreinigungen auf die angegebene Weise zu bewältigen, hängt besonders von seiner Wassermenge und der Stärke seiner Strömung ab. Stagnirende oder langsam fliessende Gewässer von geringer Mächtigkeit werden durch zugeführte organische Verunreinigungen zuweilen geradezu in Fäulnissherde verwandelt, in denen die verschiedenartigsten Fermentationen verlaufen. Auch starke Verunreinigungen mit Mineralstoffen, besonders mit löslichen Calcium- und Magnesiumsalzen aus chemischen Fabriken, mit aufgeschwemmten Erden und löslichen Metallsalzen, z. B. Eisenvitriol aus Bergwerken, können sich bei Gewässern von geringer Mächtigkeit in unangenehmster Weise bemerkbar machen und die allgemeinere Verwendung der betreffenden Wässer verhindern.

Nicht unerwähnt bleibe der Einfluss der Vegetation des Wassers auf dasselbe, der so lange ein günstiger ist, als die Pflanzen leben. Bei massenhaftem Absterben derselben, wozu u. a. beträchtliche Schwankungen des Wasserspiegels Veranlassung bieten können,

---

den natürlichen Wässern aufmerksam zu machen. Wässer, welche mit Erdschichten der Steinkohlenformation und Pyriten in Berührung treten, erweisen sich besonders arsenhaltig. Es ist bekannt, dass Arsen in Form arsensaurer Salze in vielen natürlichen Mineralwässern in Mengen bis zu 0,05 und mehr Theilen (As_2O_5) in 100 000 Theilen Wassers enthalten ist und in den Ockerabsätzen der meisten Mineralwässer gefunden wird. Aber auch in den Rückständen von gewöhnlichen Brunnenwässern, in den Kesselsteinen von Dampf- und selbst Theekesseln wird es angetroffen. Daher findet man es nach Otto (Anl. zur Ausmittelung der Gifte, Braunschweig 1884, 6. Aufl., S. 154) sicher in fast allen Brunnenwässern und Quellwässern, „wenn man nur hinreichend grosse Mengen davon verarbeitet“.

kann durch ihre Zersetzungsproducte das Wasser erheblich verunreinigt und durch einen ekelhaften Sumpfgeruch für viele Zwecke unbrauchbar werden[1]).

Verunreinigungen von Trinkwässern durch Leitungen und Apparate.

Die Sammelbehälter städtischer Wasserleitungen besitzen zumeist gemauerte oder cementirte, seltener aus Eisenblech bestehende Innenwände, von welchen erstere namentlich auf die Beschaffenheit des Wassers so gut wie nicht einwirken. Hingegen kann bei einer mangelhaften Anlage, welche eine gründliche Reinigung der Bassins verhindert, in Folge Ablagerung faulenden, übelriechenden Schlammes das Wasser verdorben werden[2]).

Als Material[3]) für das Netz der Hauptleitungen dienen gewöhnlich Röhren aus Gusseisen, seltener aus Stein, Cement etc.; für kleinere Anlagen sind wohl auch noch Holzröhren im Gebrauch, die zumal bei intermittirender Wasserzufuhr dem Wasser häufig einen widerlichen Modergeruch ertheilen.

Dem Rosten der eisernen Röhren wird durch Theeren derselben nur theilweise begegnet[4]). Es bildet sich daher in der ersten Zeit des Betriebes sog. Eisenocker, durch welchen das Wasser so lange verunreinigt wird, bis sich nach einiger Zeit eine schützende Kruste von Kalk, Magnesia (Phosphaten, Silicaten) u. dergl. angesetzt hat, welche den weiteren Angriff des Eisens durch das Wasser hindert.

Entsprechend der vorwiegenden Verwendung von Blei- und verzinkten Eisenröhren für das System der Nebenleitungen kommen für Leitungswässer häufig Verunreinigungen mit Verbindungen von Blei und Zink in Frage. Erfahrungsmässig werden besonders neue Röhren aus Blei oder Zink stark angegriffen, zumal beim ruhigen Stehen des Wassers in der Leitung, doch nicht von allen Wässern gleich stark. Den energischsten Angriff auf Blei hat man beobachtet, wenn Bleiröhren mit Zinn mangelhaft ausgekleidet waren,

---

[1]) Vergl. Lueger, Die Wasserversorgung der Städte. Darmstadt 1893, S. 372.

[2]) Vergl. F. Fischer, Ein Wassergutachten. Zeitschr. f. angew. Chemie, Jahrg. 1892, S. 573.

[3]) Vergl. F. Fischer, Chem. Technologie des Wassers. Braunschweig 1880, S. 311.

[4]) Reichardt, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkw. Halle 1880, S. 105.

oder der Zinnmantel rissig geworden war, wobei die Einwirkung des Wassers durch eine elektrolytische Wirkung der beiden Metalle unterstützt wurde. Mit der Zeit bildet sich über der Innenwand der Röhren ein Ueberzug, welcher diese bei ungestörtem Betriebe in der Regel wirksam vor weiterem Angriff durch das Wasser schützt.

Man hat die Ursache des Angriffs von Blei durch Wasser bald in der Anwesenheit bestimmter Stoffe, wie Ammoniak, Gyps, organische Substanzen, bald in dem Grade der Härte eines Wassers gesucht und sich im Allgemeinen der Ansicht zugeneigt, dass weiche Wässer Blei mehr angreifen als harte, wobei es übrigens nicht an genau entgegengesetzten Meinungen fehlte. Indessen haben erst die Untersuchungen von M. Müller[1]) die Frage geklärt, indem sie zeigten, dass freie Kohlensäure in Verbindung mit gelöstem Sauerstoff die Agentien für die Lösung von Blei in Wasser darstellen. Wir entnehmen den bezüglichen Mittheilungen folgende Ergebnisse[2]):

Wasser, welches nur Sauerstoff gelöst enthält, greift Blei nur mässig an; durch das Hinzutreten von Kohlensäure wird der Angriff aber energischer und ist am weitestgehenden, wenn die Kohlensäure dem Volum nach in etwa doppelt so grosser Menge in dem Wasser enthalten ist, als der Sauerstoff. Das entstandene Bleioxyd wird in Carbonat verwandelt, welches als Bicarbonat langsam in Lösung geht. Wird noch weiterhin Bleioxyd gebildet, so entzieht dieses bei Mangel an freier Kohlensäure die halbgebundene Kohlensäure des Bicarbonats und sämmtliches Bleicarbonat schlägt sich als basisches Salz nieder. Von den in natürlichen Wässern vorkommenden Salzen erwiesen sich in allen Fällen „schützend“ die Bicarbonate der Alkalien und Erdalkalien, welche stets sämmtliches Blei ausfällten, während sich Sulfate, Chloride, Nitrate, Ammoniaksalze, sowie organische Substanzen vollkommen indifferent verhielten.

In gutem Einklang mit den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche Müller's stehen die praktischen Erfahrungen, welche anlässlich einer Massenvergiftung mittelst bleihaltigen Leitungswassers im Jahre 1886 zu Dessau gemacht worden sind. Die umfassenden Untersuchungen C. Heyer's[3]) haben gezeigt, dass die

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 36, 317 (1887).

[2]) Zu analogen Resultaten gelangte Reichardt: Lösung des Bleies in den Röhren der Wasserleitungen. Archiv der Pharmacie, 66. Jahrg. (1887), S. 858.

[3]) C. Heyer, Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser. Dessau 1888. — Vergl. auch Wolffhügel, Wasserversorgung und Bleivergiftung, Arb. aus dem Kais. Gesundheitsamt 2, 484.

Lösung des Bleies in den Nebenleitungen bedingt war durch die gleichzeitige Anwesenheit freier Kohlensäure und Luft im Wasser, welche letztere auf der Pumpstation in ausgiebiger Menge mit dem Wasser in die Leitung gepresst wurde. Verschieden hohe, dem Wasser künstlich ertheilte Härtegrade änderten nicht das Mindeste an der bleilösenden Wirkung des Wassers, doch wurde diese vollkommen beseitigt, als die freie Kohlensäure dem Wasser durch zugemischtes gepulvertes Calciumcarbonat entzogen und keine Luft mehr in die Röhren gepumpt wurde. Heyer fand übrigens, dass auch in Gegenwart grosser Mengen Calciumbicarbonats freie Kohlensäure enthaltendes Wasser Blei reichlich auflöste, welches allerdings beim Stehen rascher wieder ausfiel, als aus weichem Wasser.

Nach Snyder[1]) wird metallisches Zink sowohl in Gegenwart als in Abwesenheit von Sauerstoff gelöst, wenn Ammoniaksalze, Chloride und Sulfate, deren Lösungen Zinkoxyd aufnehmen, zugegen sind. Lösungen von Carbonaten und Phosphaten lösen Zinkoxyd nicht auf und erweisen sich darum „schützend“; freie Kohlensäure soll die Lösung des Zinks verzögern durch die Bildung von basischem Zinkcarbonat, welches das Metall mit einer schützenden Decke überziehe.

Zinnerne oder kupferne Röhren kommen für Leitungen seltener in Betracht. Zinn- und Kupferverbindungen können in solche Wässer übergehen, welche abwechselnd mit Luft (und Kohlensäure) auf die Wandungen kupferner Röhren, Gefässe etc. einwirken und welche etwas erheblichere Mengen von Mineralsalzen enthalten, Verhältnisse, welche bei der Herstellung künstlicher Mineralwässer, sowie der Reinigung von Wässern in Destillirapparaten zuweilen eintreten können.

Was die quantitativen Verhältnisse anbelangt, um welche es sich bei derartigen Verunreinigungen handelt, so bemerken wir Folgendes:

In 100000 Theilen Wasser sind bis 2 Theile Blei gefunden worden, indessen verdienen schon die allergeringsten Mengen Blei der toxischen Eigenschaften dieses Metalls wegen ernstliche Beachtung. Bei dem erwähnten Dessauer Fall, wo 92 Personen an ausgesprochener Bleikolik erkrankten und schätzungsweise mindestens die doppelte Anzahl Personen unter den Folgen von Bleiaufnahme litten, betrug der höchste beobachtete Bleigehalt 1,08 Theile, durchschnittlich aber 0,414 Theile in 100000 Theilen Leitungswasser.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 11, 939.

In etwas grösserer Menge ist Zink in Leitungswässern gefunden worden; 0,3 bis 10 Theile Zink sind mehrfach in 100000 Theilen Wasser beobachtet worden.

Bei seiner allgemeinen Verbreitung im Boden kann das Kupfer in vielen Trinkwässern angetroffen werden[1]), doch handelt es sich hierbei fast immer um so minimale Mengen, dass von einem Einfluss auf die Qualität eines Trinkwassers durch dieselben keine Rede sein kann. In einem zum Theil durch kupferne Röhren geleiteten Trinkwasser fand dagegen Reichardt[2]) 0,08 bis 0,72 Theile Kupfer in 100000 Theilen Wasser.

Zinn tritt gewöhnlich nur in Spuren in die Leitungswässer und künstlichen Mineralwässer über.

Künstliche Reinigungsprocesse der Wässer.

Reinigung von Trink- und Gebrauchswässern. Für die Wasserversorgung der Städte kommt sowohl Grund- als Tagewasser in Betracht. Das aus Quellen bezogene Wasser ist seiner Beschaffenheit nach zwar gewöhnlich das beste, der Menge nach aber für grössere Städte häufig unzureichend oder doch nur für den Trinkbedarf genügend. Daher ist zur Deckung des Wasserbedarfs der Städte die Benutzung von Oberflächenwasser meist unvermeidlich. Wie aber schon an anderen Orten auseinander gesetzt wurde, ist dasselbe stets oder periodisch mit schwebenden, zum grossen Theil organisirten Körpern derart verunreinigt, dass es vor seinem Gebrauche einem Reinigungsprocess unterworfen werden muss.

Von den zu diesem Zwecke vorgeschlagenen zahlreichen Reinigungsverfahren hat sich für den Grossbetrieb nur die bereits in vielen Städten eingeführte Sandfiltration[3]) bewährt. Wie im zweiten Theile dieses Werkes des Näheren erläutert ist, betheiligt sich der Sand an der Filtration des Wassers nur insofern, als er schleimbildenden Organismen für ihre Ansiedelung eine geeignete Unterlage gewährt, an deren schleimigen Hüllen die feinen Suspensionen des durchsickernden Wassers hängen bleiben. Daher ist die Reinigung des filtrirenden Wassers eine vorwiegend physikalisch-biologische und erstreckt sich hauptsächlich auf die Beseiti-

---

[1]) Vergl. A. Tschirch, Das Kupfer, S. 3 u. ff. Stuttgart 1893.

[2]) Archiv der Pharmacie 1873, S. 513, citirt bei Tschirch, Das Kupfer, siehe oben.

[3]) Ueber Einrichtung und Betrieb der Filter vergl. Lueger, das bereits citirte Werk 2, 419; ferner Piefke, Aphorismen über Wasserversorgung. Zeitschr. f. Hygiene 7, 171 und 8, 331.

gung der das Wasser trübenden Suspensionen und die Verringerung der Mikrobenzahl, während der Gehalt an gelösten Mineralsalzen unverändert bleibt. Nach den Erfahrungen von Plagge und Proskauer[1]), Bertschinger[2]) u. A. wird jedoch der Gehalt an organischer Substanz (Glühverlust und Oxydirbarkeit) im Allgemeinen herabgemindert und Ammoniak meist vollkommen aus dem Wasser entfernt. Indessen bieten die Sandfilter auch bei der vollkommensten Einrichtung und dem sorgfältigst überwachten Betriebe keine Gewähr für die Lieferung eines in hygienischer Hinsicht stets einwandfreien Genusswassers[3]), so dass man in den letzten Jahren die in etwas tieferen Schichten keimfreien Grundwässer für die Wasserversorgung der Städte mehr und mehr heranzuziehen unternommen hat.

Wie schon Seite 18 angeführt wurde, enthalten viele Grundwässer, zumal der Norddeutschen Ebene, nicht unbeträchtliche Mengen von Ferrosalzen, vorzugsweise aus kohlensauren, zum Theil auch phosphorsauren und humussauren Eisenoxydulsalzen bestehend. Daneben enthalten sie besonders organische Substanzen, häufig Chlor, Ammoniak und meist geringe Mengen Schwefelwasserstoff, und zwar in unbewohnten und unbebauten Gegenden ebensowohl als in bewohnten und bebauten, so dass aus der Gegenwart der letzteren Stoffe auf eine Verunreinigung des Bodenwassers durch thierische Abfallstoffe ohne volle Berücksichtigung der Oertlichkeit nicht immer mit Sicherheit geschlossen werden kann[4]). Der allgemeineren Verwendung der Grundwässer stand früher vornehmlich der erwähnte, häufig angetroffene Eisengehalt hindernd entgegen, indem dieselben nicht nur einen unangenehmen, tintenartigen Eisengeschmack besitzen, sondern auch beim Stehen an der Luft durch Abscheidung des Eisens als Ferrisalze sich alsbald trüben. Inzwischen haben Oesten[5]) und Piefke[6]) solche Wässer der allgemeinsten Verwendung erschlossen, indem sie dieselben vermittelst einer gründlichen Durchlüftung und darauf folgenden Filtration von dem störenden Eisengehalt zu befreien lehrten, wobei ausserdem auch

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 2, 401 (1887).

[2]) Chem. Centralbl. Jahrg. 1889 2, 607, Ref.

[3]) Man vergleiche hierüber den II. und III. Theil dieses Werkes.

[4]) Siehe Proskauer, Beiträge zur Kenntniss der Beschaffenheit von stark eisenhaltigen Tiefbrunnenwässern etc. Zeitschr. f. Hygiene 9, 148.

[5]) Publicirt von Proskauer, ebenda.

[6]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 34, 61 u. 85. — Vergl. ferner Bernh. Fischer, Ueber das Grundwasser in Kiel mit besonderer Berücksichtigung seines Eisengehaltes etc. Zeitschrift für Hygiene 13, 251.

Ammoniak und Schwefelwasserstoff, sowie organisirte wie unorganisirte Schwebestoffe entfernt werden.

Reinigung der Abwässer. Die öffentlichen Wasserläufe werden einerseits als die natürlichen Abflusscanäle für die dem menschlichen Haushalt und den Gewerben entstammenden Schmutzwässer benützt, andererseits stellen sie häufig wichtige Bezugsquellen für den Wasserbedarf von Städten sowie industriellen Anstalten vor. Eine beträchtliche Verunreinigung eines Flusses kann somit schwere Uebelstände veranlassen, so dass die Behörden mehr und mehr darauf dringen, dass besonders in kleinere Flüsse nicht ungebührlich viel Verunreinigungen gelangen und dass toxische Substanzen von den Wasserläufen überhaupt fern gehalten werden.

Städte sowohl als Fabriken können den Anforderungen, welche nach dieser Richtung an sie gestellt werden, meist Genüge leisten, indem sie die stark verunreinigten von den weniger verunreinigten Wässern sondern und aus den ersteren die gröberen Verunreinigungen entfernen, bevor sie dieselben in die öffentlichen Wasserläufe entlassen. Bei der grossen Verschiedenartigkeit der Schmutzwässer hinsichtlich der Menge und Beschaffenheit der Verunreinigungen kann hierbei von einem einheitlichen Reinigungsverfahren natürlich keine Rede sein.

Die vollkommenste Art der Abwasserreinigung besteht in der Ueberrieselung angemessen grosser, für den Zweck geeigneter Flächen Landes mit den Schmutzwässern. Die theils suspendirten, theils gelösten organischen oder mineralischen Stoffe werden mittelst der oben geschilderten, bei der natürlichen Bodenfiltration in Betracht kommenden Vorgänge dem Wasser zum grössten Theil entzogen. Kali- und Ammoniaksalze, Nitrate, Nitrite und Phosphate, die bei anderen Klärungsarten verloren gehen, werden als werthvolle Düngemittel von der Vegetation der Rieselfelder aufgenommen, indess die gereinigten und desinficirten Wässer, durch Canäle wieder gesammelt, grösseren Wasserläufen zugeleitet werden. Im grossartigsten Maassstabe ist dieses Verfahren auf die Filterwässer vieler grosser Städte (Berlin, Breslau, Paris etc.), aber auch auf die Abwässer von Fabriken mit bestem Erfolge in Anwendung gebracht worden.

Für die Berieselung muss ein ausreichender Flächenraum, sowie ein einigermaassen durchlässiger Boden zur Verfügung stehen, wenn dieselbe befriedigende Resultate liefern soll. Wenn diese Verhältnisse nicht zutreffen, so geschieht die Reinigung der Abwässer auf mechanischem Wege, eventuell unter Zuhülfenahme chemischer Mittel,

indem man sich entweder darauf beschränkt, die Abscheidung der suspendirten Substanzen in rationell angelegten Klärbassins, bezw. mit Hülfe anderer mechanischer Vorrichtungen, Centrifugalmaschinen u. s. f., zu bewirken, oder indem man durch chemische Fällungen auch einen Theil der gelösten Stoffe aus den Schmutzwässern entfernt und diese in mehr oder minder vollkommen gereinigtem Zustande baldmöglichst einem grösseren Wasserlaufe übergiebt. Das Absetzen der schwebenden Bestandtheile ist ausser durch Erzeugung chemischer Niederschläge zuweilen auch dadurch zu fördern, dass man in dem zu reinigenden Wasser kleine Mengen einer leicht und fein zu vertheilenden, sowie schnell zu Boden sinkenden Substanz, z. B. amorphe Kieselsäure, Thon, Schlämmkreide etc., aufrührt, welche die ursprünglich vorhandenen suspendirten Stoffe mit niederreisst.

Die zum Theil complicirten und kostspieligen Klärungsanlagen zur mechanisch-chemischen Reinigung von Schmutzwässern, auf deren Construction des Näheren einzugehen hier nicht der Ort ist, lassen sich im Allgemeinen auf wenige Haupttypen zurückführen. Sie bestehen im Wesentlichen entweder aus grossen, flachen Becken (System Lindley), aus gemauerten Tiefbrunnen (System Müller-Nahnsen), oder aus Behältern mit aufgesetzten, eisernen Cylindern (System Röckner-Rothe), in welchen — mit oder ohne Zuhülfenahme künstlich erzeugter Fällungen — die Trennung der Unreinigkeiten von den Wässern bewerkstelligt wird.

Eine zu einem Schmutzwasser gesetzte Substanz kann eine reinigende Wirkung im chemischen Sinne nur dann ausüben, wenn sie entweder mit den vorhandenen mineralischen und organischen Körpern schwer- bezw. unlösliche Verbindungen eingeht, oder, wie manche Oxydationsmittel, die anwesenden organischen Stoffe mehr oder weniger vollständig zerstört. Zu beachten ist allerdings, dass sehr voluminöse Niederschläge, die in unreinen Wässern erzeugt werden, den letzteren durch blosse Flächenanziehung gewisse Antheile gelöster Substanzen entziehen können; allein die in solche Fällungen übergehenden Mengen an und für sich löslicher Verbindungen, z. B. von Kalisalzen, sind sehr gering und fallen bei den erörterten Reinigungsprocessen kaum ins Gewicht.

Betrachtet man die Dinge von dem soeben erläuterten Standpunkte aus, so ist es klar, dass gelöste stickstoffhaltige organische Stoffe, ebenso wie Kalium- und Ammoniakverbindungen sich z. B. aus Sielwässern oder den Abwässern von Brennereien und Brauereien dadurch nicht entfernen lassen, dass man diese Wässer nach einander mit Aluminium- bezw. Magnesiumsulfat und überschüssigem

Kalk versetzt. Ebenso ist es einleuchtend, dass eine gleichartige Behandlung der Abwässer von Zuckerfabriken nicht dazu beitragen kann, den Gehalt dieser Abwässer an gelösten, dem Zucker verwandten, organischen Stoffen zu vermindern, da dieselben mit den zugesetzten Reinigungsmitteln unlösliche Verbindungen nicht eingehen. Im Gegentheil wirkt Kalk[1]) in diesem Falle auf vorhandene unlösliche organische Materie zersetzend ein, was zur Folge hat, dass weitere Mengen organischer Stoffe sich in dem betreffenden Wasser auflösen. Derartiger Wässer entledigt man sich mit Erfolg nur durch die bereits erwähnte Bodenfiltration.

Nach den in der chemischen Litteratur niedergelegten Erfahrungen eignet sich unter den chemischen Hülfsmitteln vor Allem gelöschter Kalk, besonders der unreine, eisen- und magnesiumhaltige sog. Wasserkalk[2]). Auch Süver'sche Masse, d. i. eine mit wenig Theer versetzte Mischung von Kalk und Chlormagnesium, wird als ein in vielen Fällen zum Ziele führendes Fällungsmittel empfohlen, welches in vortrefflicher Weise die Abscheidung einer grossen Anzahl mineralischer und organischer Substanzen, zumal von Farbstoffen, organischen Säuren u. s. f., bewirkt und auch eine vollständige Entfernung des Arsens aus arsenhaltigen Abwässern ermöglicht. Als gleichzeitig mechanisch und chemisch wirkende Fällungsmittel sind ferner thonreiche, mit Schwefelsäure aufgeschlossene Silicate, welche ausser fein vertheiltem Thon und Kieselsäurehydrat Aluminiumsulfat enthalten, Ferrosulfat, Ferriverbindungen[3]), Manganchlorür, Zinkchlorid, durch Säuren löslich gemachte Calcium- und Magnesiumphosphate u. s. f., in Verbindung mit der Kalkfällung in Vorschlag gebracht worden.

Die Anwesenheit überschüssigen Calciumhydrats in den geklärten Abwässern ist insofern von einiger Bedeutung, als dadurch die Entwickelung von Mikroorganismen und damit das Eintreten von Fermentationen beeinträchtigt wird. Diese Wirkung geht allerdings rasch vorüber; sie hört auf, sobald das Calciumhydrat auf irgend einem Wege — durch die Kohlensäure der Luft oder durch

---

[1]) Siehe: Die Ergebnisse der amtlichen Verhandlungen über die Reinigung der Abflusswässer aus Rohzuckerfabriken in der Campagne 1884/85. Beilage zum Novemberheft des Jahrgangs 1886 der Zeitschrift für Rübenzucker- Industrie des Deutschen Reiches.

[2]) H. Schreib, Chem.-Zeitg. 13, 17 und 30.

[3]) A. u. P. Buisine verwenden an Stelle von Kalk mit Vortheil Ferrisulfat (Compt. rend. 115, 661), Anderson Ferricarbonat (Chem.-Zeitg. 15, 282). Hierher ist auch die sog. „Clarine" zu rechnen, eine mit Ferrihydrat übersättigte Lösung von Ferrichlorid (Journ. of the soc. of chem. Ind. 11, 4. Chem. Centalbl. 1892, 1, 447).

ein hinzutretendes kohlensäurereiches Wasser — in Calciumcarbonat umgewandelt worden ist. Bei einem grossen Kalküberschuss kann indessen die Reinigung eines Wassers wieder insofern fragwürdig werden, als seine Härte übermässig erhöht, suspendirte organische Stoffe in Lösung übergeführt, oder andere Missstände, z. B. für die Fischzucht, hervorgerufen werden können.

Die mit und ohne Fällungsmittel erhaltenen Bodensätze sind zuweilen als Düngemittel vortheilhaft zu verwerthen; aus der aus seifehaltigen Abwässern gewonnenen Kalkfällung können durch Zersetzen mit Salzsäure die Fettsäuren wieder gewonnen werden etc.

Ob in einem gegebenen Falle die Kalkfällung genügt, oder ob gleichzeitig andere Fällungsmittel, wie Alaun, bezw. andere lösliche Thonerdeverbindungen, oder Eisenvitriol u. s. f. in Anwendung zu bringen sind, ob behufs Beförderung des Absetzens der suspendirten Substanzen der Zusatz einer leicht aufschwemmbaren, fein zu vertheilenden, amorphen Substanz angezeigt ist u. s. f., hängt natürlich von der Natur der in den Abwässern vorhandenen Verunreinigungen ab; der Sachverständige kann diese Fragen nur von Fall zu Fall entscheiden und weitere allgemeine Vorschriften lassen sich nach dieser Richtung nicht geben.

Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerken wir auch ausdrücklich, dass man von der Wirkung der obigen Fällungsmittel nicht allzu viel erwarten darf und dass diejenigen Unrecht haben, welche sie als Universalmittel zur Reinigung aller Arten von Abwässern, beziehungsweise zur Abscheidung von allen möglichen mineralischen und organischen Körpern anpreisen.

Von sonstigen Klärungsmethoden seien noch die verschiedenartigen Seih- und Filtrationsverfahren mittelst Torf, Koks, Sägespäne etc. genannt, ferner die wiederholt empfohlene elektrolytische Reinigung[1]), bei welcher in die Abwässer eingesenkte grosse Eisenplatten als Elektroden dienen.

Besonderen Werth legt König[2]) auf eine gründliche Durchlüftung der Abwässer und schlägt zu dem Zwecke vor, die geklärten, an gelösten organischen Stoffen noch reichen Abwässer mit Hülfe von Gradirwerken oder anderen Vorrichtungen mit Luft zu sättigen, da das Eintreten von Fermentationen in derartigen Wässern unvermeidlich, ja behufs schneller Mineralisirung der gelösten organischen Verunreinigungen erwünscht sei, durch die Anwesen-

---

[1]) Vergl. F. Fischer, loc. cit. S. 80.

[2]) J. König, Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen, nebst Mitteln zur Reinigung der Schmutzwässer. Berlin 1887, S. 76.

heit überschüssigen Sauerstoffs aber am sichersten verhindert werde, dass die Gährungen einen übeln, die Nachbarschaft durch Verbreitung von Fäulnissgerüchen etc. belästigenden Verlauf nehmen.

Zu dem gleichen Zwecke ist neuerdings der Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. von mangansaurem Natrium und Schwefelsäure, zu den geklärten Abwässern in Vorschlag gebracht. Es sollen dadurch die am leichtesten vergährbaren organischen Substanzen zerstört und in Folge dessen die lästigen Fermentationen ebenfalls hintangehalten werden.

In den Abwässern von Salinen, Sodafabriken und von Fabriken, welche Abraumsalze der Salzlager verarbeiten, sind häufig neben Kochsalz und anderen Alkalimetallsalzen erhebliche Mengen von Chloriden und Sulfaten des Calciums und Magnesiums enthalten. Der Einverleibung dieser Abwässer in grössere Ströme stehen wesentliche Bedenken nicht entgegen; aber die Härte des Wassers kleinerer Wasserläufe wird dadurch ungebührlich gesteigert und das Wasser derselben aus diesem Grunde zu den meisten gewerblichen Verwendungen untauglich. Wenn grössere Wasserläufe für den gedachten Zweck nicht zur Verfügung stehen, so bleibt daher nichts übrig, als solche Wässer an Orten, an denen eine Benachtheiligung von Brunnen nicht oder am wenigsten zu befürchten ist, in den Boden versickern zu lassen, sie also dem Grundwasserstrome zu übergeben, da auf diesem Wege die wünschenswerthe Vertheilung der in kleinen Mengen harmlosen Salze noch am schnellsten erreicht wird. Möglichst genaue, vorherige Erhebungen über Stärke, Geschwindigkeit und Richtung der in Frage kommenden Grundwasserströme sind dabei angezeigt.

Für die zur Dampfkesselspeisung benutzten Wässer ist im Hinblick auf die Gefahr der Kesselsteinbildung schon ein relativ niedriger Härtegrad unzulässig. Für diesen Zweck zu verwendende Wässer müssen daher „weich“ gemacht werden durch Aufkochen und Zusatz einer ihrer permanenten Härte entsprechenden Menge Soda; oder sie werden in der Kälte mit der berechneten Menge Soda und Aetzkalk, oder mit Aetzkalk und Chlorbaryum behandelt, wodurch das gleiche Ziel erreicht wird[1].

Für alle die Fälle, wo genauere Auskunft über die Reinigung eines bestimmten Abwassers erwünscht ist, verweisen wir auf die bereits citirten Werke von J. König, „Die Verunreinigung der Gewässer“ und von F. Fischer, „Das Wasser, etc.“, in welchen

---

[1]) Vergl. Jones, Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 474; ferner Schreib, ebend., S. 514.

die bei der Reinigung der verschiedensten Abwässer bisher in Anwendung gekommenen Methoden zusammengestellt sind. Ueber diesbezügliche neuere Vorschläge referirt ausführlich die von F. Fischer redigirte „Zeitschrift für angewandte Chemie" wie überhaupt über alle mit der Verwendung, Reinigung, Untersuchung und Beurtheilung der Wässer zusammenhängenden Fragen, auf welche wir deshalb an dieser Stelle besonders aufmerksam machen wollen.

Farbe und Temperatur der natürlichen Wässer.

Reines, von Suspensionen durchaus freies Wasser erscheint in mässig hohen Schichten farblos, in stärkeren Schichten blau und vollkommen durchsichtig. Gelöste Salze bedingen eine Aenderung der Intensität der blauen Farbe und der Durchsichtigkeit[1]); gelöste organische Substanzen bewirken je nach ihrer Menge einen Uebergang der blauen Farbe in eine grüne bis gelbe. Aus Moorboden entstammende Wässer, welche ansehnliche Mengen humussaurer Salze gelöst enthalten können, zeigen bei grosser Durchsichtigkeit in stärkeren Schichten hin und wieder eine orangerothe bis selbst kaffeebraune Farbe. Durch Suspensionen veranlasste Trübungen rufen grüne oder gelbe, aufgeschwemmter Sand graue Färbungen hervor. Städtische und industrielle Abwässer ertheilen den Tagewässern meistens eine schmutziggelbe bis braune Farbe.

Die Temperatur der natürlichen Wässer ist von dem Wärmegrade ihrer Umgebung abhängig. Die Temperatur schwankt daher bei den Tagewässern und den in der Nähe der Erdoberfläche entnommenen Wässern mit den Temperaturveränderungen der Atmosphäre und der oberen Bodenschichten. Das Quellwasser und das Wasser der etwas tieferen Brunnen hat gewöhnlich und nahezu constant die mittlere Jahrestemperatur des Entnahmeortes, und nur Wässer, deren Speisungsgebiet aussergewöhnlich tief liegt, zeigen andauernd höhere Wärmegrade (Thermen). Beträchtliche Temperaturschwankungen von Quell- und Brunnenwässern deuten darauf hin, dass den betreffenden Wässern auf kurzen Wegen Sickerwässer zuströmen, oder dass dieselben in directer Verbindung mit Tagewässern, d. h. den Wässern von Flüssen, Seen, Teichen etc. stehen.

---

[1]) Vergl. Lueger, l. c. S. 372.

II.

Entnahme der Wasserproben.

Für die Beurtheilung der Beschaffenheit eines Wassers sind geringe Verschiedenheiten im Gehalt des Wassers an einzelnen Substanzen häufig von wesentlicher Bedeutung. Kleine Mengen zufälliger Verunreinigungen, welche in die zur Untersuchung verwandte Wasserprobe gelangt sind und von der Analyse alsbald verzeichnet werden, können daher das Urtheil über das betreffende Wasser unter Umständen bedeutend beeinflussen.

Aus diesem Grunde muss die Entnahme der für die Untersuchung bestimmten Wasserproben mit grösster Sorgfalt geschehen.

Als Sammelgefässe dienen am besten gereinigte Glasflaschen, mit eingeschliffenen Glasstöpseln. Glasgefässe sind Steingutflaschen oder thönernen Behältern, von deren Reinheit im Inneren man sich nicht durch den Augenschein überzeugen kann, entschieden vorzuziehen. Körke, welche man zum Verschliessen der Gefässe benutzen will, lässt man längere Zeit in reinem, destillirtem Wasser liegen und versieht sie nach dem Trocknen möglichst mit einem Paraffinüberzuge.

Man füllt die Gefässe zweckmässig, indem man sie in das zu untersuchende Wasser eintaucht, wobei man die staubige Oberfläche, wie auch den trüben Untergrund vermeiden muss.

Die Flaschen werden nach dem Füllen wieder entleert, mehrfach mit dem zu untersuchenden Wasser ausgeschwenkt und dann erst endgültig damit angefüllt.

Pumpt man Wasser aus einem Brunnen, so lässt man das zunächst auslaufende Wasser, welches längere Zeit in den Röhren gestanden hat, fort und sammelt erst die später fliessenden Antheile.

Leitungswasser nimmt man aus einer häufig gebrauchten Röhre und nicht aus einem Sammelbehälter; auch in diesem Falle verwirft man das zuerst auslaufende Wasser.

Will man für die Untersuchung Wasser aus verschiedenen Tiefen eines Brunnens, Flusses, Sees etc. schöpfen oder in dem Wasser auch gelöste Gase, wie freie Kohlensäure und Kohlenstoff bestimmen, so verfährt man in folgender Weise:

Man verschliesst die Sammelflasche mit einem doppelt durchbohrten, wohl gereinigten Kautschukpfropfen, in dessen einer Durchbohrung eine fast bis zum Boden des Gefässes reichende Glasröhre steckt. Das über den Kork hervorragende, ausserhalb der Flasche befindliche Ende dieser Röhre ist zu einer Spitze ausgezogen. Das in der zweiten Durchbohrung steckende Glasrohr schliesst genau mit der unteren Fläche des Kautschukstopfens ab und das andere Ende dieses Glasrohres wird oberhalb des Stopfens mit einer dünnen Leitungsröhre aus Guttapercha, Metall etc. fest verbunden, welche man durch einen am oberen Ende eingeschalteten Hahn oder durch Zusammendrücken eines daselbst angebrachten Kautschukansatzes nach Belieben abschliessen kann und welche als Saugrohr dient. Der Flaschenhals ist mit einem Kranz aus fester Schnur umwickelt, an welchem unterhalb der Flasche ein Gewicht aufhängt und ausserdem eine Schnur zum Hinablassen der Flasche in das Wasser befestigt ist. Auf dieser Schnur wird zweckmässig ein Maassstab verzeichnet, wenn die Wasserprobe aus einer bestimmten Tiefe entnommen werden soll.

Will man die Flasche füllen, so lässt man sie mit verschlossenem Saugrohr bis zu der gewünschten Tiefe in das Wasser hinab. Oeffnet man alsdann das Rohr, damit die Luft aus der Flasche ungehindert austreten kann, so strömt an deren Stelle das Wasser ein und füllt nach kurzer Zeit das Gefäss an. Um sicher zu sein, nur Wasser aus der betreffenden Tiefe aufzusammeln, saugt man mittelst des Leitungsrohres wiederholt den Inhalt des Schöpfgefässes an Wasser ab, indem man bei den Unterbrechungen des Aufsaugens das Saugrohr schliesst, um einen Rückfluss des Wassers in demselben zu verhindern,

Man zieht sodann die Flasche bei geschlossenem Saugrohre schnell herauf und verschliesst sie sofort auf die weiter unten erörterte Weise. Während des Passirens der oberen Wasserschichten kann eine Diffusion von Wasser aus dem Inneren der Flasche in das umgebende Wasser und umgekehrt nur durch die früher erwähnte enge Glasspitze stattfinden. Es ist das eine Fehlerquelle, welche, schnelles Operiren vorausgesetzt, vernachlässigt werden darf.

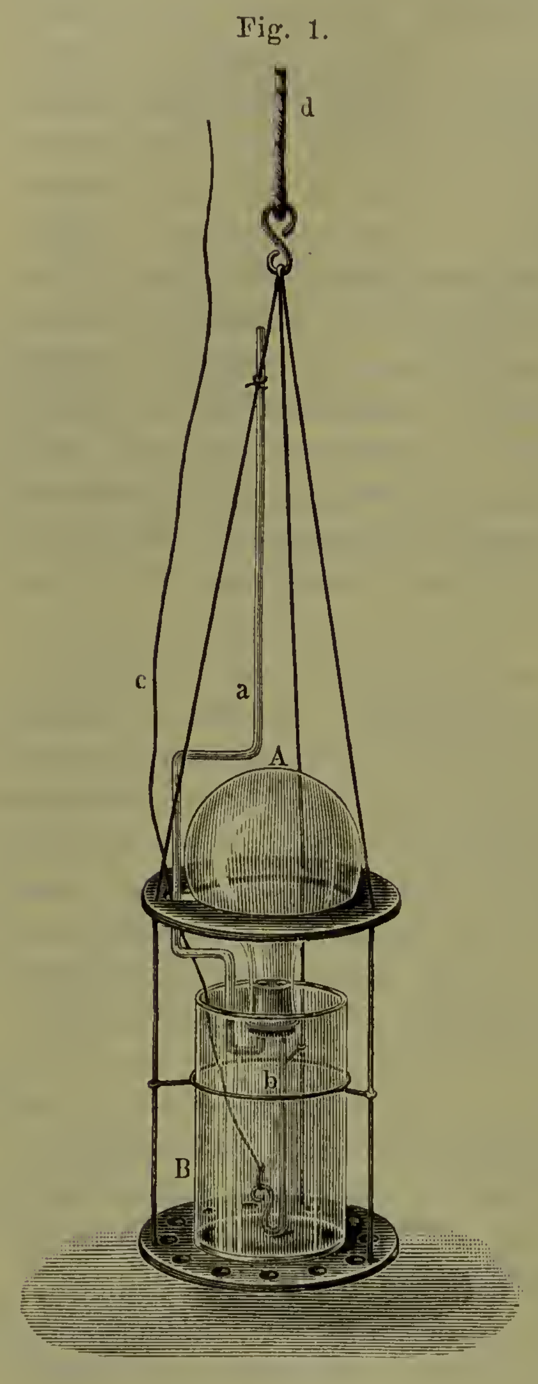
Bunsen[1]) hat eine einfache Vorrichtung angegeben, welche auch diese Fehlerquelle vermeidet. Derselbe verschliesst das Sammelgefäss nicht mit einem durchbohrten, mit Glasröhren versehenen Stopfen, sondern überbindet die Oeffnung desselben mit

---

[1]) Robert Bunsen, Gasometrische Methoden, S. 17.

einer vulcanisirten Kautschukplatte, welche vermöge ihrer Elasticität dem im Vorstehenden beschriebenen Saugrohre einen seitlichen Durchgang gestattet, nach dem Herausziehen des Saugrohres aber die Mündung vollständig wieder schliesst. Man senkt in diesem Falle das mit reinem Wasser gefüllte, auf die erläuterte Weise hergerichtete Sammelgefäss nach Einführung des Saugrohres in die beabsichtigte Tiefe, saugt so lange Wasser auf, bis man den Inhalt des Schöpfgefässes wiederholt durch Wasser aus der zu untersuchenden Wasserschicht ersetzt hat, entfernt das Saugrohr und zieht die Flasche aus der Tiefe empor.

Fig. 1.



B. Lepsius[1]) empfiehlt für die Entnahme von Wasserproben aus Bohrlöchern verschiedener Tiefe den nebenstehenden Apparat (Fig. 1):

Derselbe besteht, wie aus der Skizze ersichtlich ist, aus einem Eisengestell, dessen oberer Teller einen mit Quecksilber vollständig gefüllten, circa 300 ccm fassenden Kolben *A* trägt. In einer der beiden Durchbohrungen des Stopfens steckt ein mehrfach gebogenes Glasrohr *a*, welches nach dem Umdrehen des Kolbens mit Quecksilber gefüllt wird, in der zweiten Durchbohrung ein in eine Capillare auslaufendes, ebenfalls mit Quecksilber gefülltes Rohr *b*, dessen verengter Theil zu einer Schleife umgebogen und mit einem losen Faden verbunden ist.

Auf dem unteren Teller des Eisengestelles steht ein Gefäss *B*, welches zur Aufnahme von ablaufendem Quecksilber bestimmt ist.

---

[1]) B. Lepsius, Ueber das Wasser in seiner Bedeutung für die Versorgung der Städte mit Trink- und Nutzwasser etc. Frankfurt a. M. 1886, S. 17.

Der Apparat hängt an festen Drähten, an denen das zum Herablassen dienende Drahtseil von bekannter Länge befestigt ist. Hat der Apparat die gewünschte Tiefe des Bohrloches erreicht, so wird durch Anziehen des losen Fadens *c* die Glasschleife von *b* abgerissen. Das Quecksilber, welches dem Apparat zugleich als Gewicht dient, läuft in das untergestellte Gefäss, während das Wasser durch das offene Rohr *a* in den Kolben einströmt. Nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, ist der Kolben auf beiden Seiten durch Quecksilber abgeschlossen und kann herausgezogen werden, ohne dass das darin befindliche, an einer bestimmten Stelle entnommene Wasser mit anderem Wasser oder der Luft in Berührung kommt.

Auf die gefüllten Flaschen setzt man sofort die mit dem zu prüfenden Wasser mehrfach abgespülten Stopfen und verschliesst die Oeffnungen ausserdem durch Ueberbinden mit vorher angefeuchtetem, reinem Pergamentpapier. Bei denjenigen Wasserproben, welche zur Bestimmung der im Wasser vorhandenen Gesammtkohlensäure oder des gelösten Sauerstoffs dienen sollen, achtet man mit Sorgfalt darauf, dass die Flaschen mit Wasser vollständig angefüllt sind, ohne dass Luftblasen unter den Stopfen zurückbleiben. Will man den gelösten Sauerstoff gasvolumetrisch bestimmen, so füllt man das zu untersuchende Wasser nach einer der obigen Methoden alsbald in den später beschriebenen[1]), zum Auskochen dienenden Kolben ein. Man verschliesst denselben zweckmässig mit einem Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein luftdicht verschiebbares, unten zugeschmolzenes Ableitungsrohr steckt. Dasselbe hat wenige Millimeter über seinem unteren, in den Kolben etwas hineinragenden Ende eine seitliche Oeffnung. Je nachdem man nun diese Oeffnung in die Kautschukdurchbohrung oder in den Kolben schiebt, wird das geschöpfte Wasser vollständig von der Luft abgeschlossen oder aber die Communication desselben mit irgend einem Apparat, z. B. einem für die Aufnahme des durch Erhitzen ausgetriebenen Sauerstoffs geeigneten Gassammler, hergestellt.

Um Verwechselungen vorzubeugen, werden die einzelnen Flaschen am Orte der Probeentnahme sofort mit Schildern versehen oder mit Nummern bezeichnet, welche man am besten mittelst eines Schreibdiamanten in die Flaschen ritzt. Es ist unzweckmässig, Papierschilder aufzukleben, da dieselben beim Nasswerden der Flaschen sich zu leicht ablösen.

---

[1]) Siehe Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Man entnimmt eine Probe von mindestens 2 Litern, sobald es sich um eine ausführlichere Untersuchung des betreffenden Wassers handelt.

Während der Entnahme wird die Temperatur des Wassers auf die später erläuterte Weise bestimmt.

Die Wasserproben sind bis zur Anstellung der Versuche an einem möglichst kühlen Orte aufzubewahren.

Die besonderen Vorsichtsmaassregeln, welche man bei der Entnahme der für die bacteriologische Untersuchung bestimmten Wasserproben zu beobachten hat, sind später erörtert.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in den in Flaschen aufbewahrten Wasserproben Fermentationen andauern, in deren Verlauf Ammoniak und salpetrige Säure in Salpetersäure umgewandelt werden können. Die durch Fermentorganismen veranlassten chemischen Processe verlaufen indessen in den Wasserproben so langsam, dass dieselben, unmittelbar nach der Entnahme und nach mehrwöchentlichem Aufbewahren an einem kühlen Orte analysirt, gewöhnlich dieselben Werthe für Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure liefern, und dass deutliche Unterschiede bezüglich der analytischen Ergebnisse erst hervortreten, wenn man die betreffenden Bestimmungen in verunreinigten Wässern einerseits sofort nach der Entnahme und andererseits nach monatelangem Verweilen derselben in wärmeren Räumen ausführt[1]).

Wir weisen endlich mit Nachdruck auf die Wichtigkeit einer sachgemässen und mit Umsicht geführten Probeentnahme hin, besonders, wenn es sich um die Untersuchung eines durch Schmutzwässer verunreinigten Wasserlaufes handelt. Denn nur bei einer allen localen Verhältnissen, insbesondere den sämmtlichen in Frage kommenden Zuflüssen Rechnung tragenden Entnahme der Wasserproben gestattet die chemische Untersuchung eine Beurtheilung der Frage, in welchem Masse und in welcher Art gegebenen Falles ein Fluss, Teich, See etc. durch Abwässer verunreinigt wird.

---

[1]) Nach E. Salkowsky (Sonderabdr. aus der Deutsch. Medicinal-Zeitg. 1887) werden obige Fermentationen vollkommen aufgehoben, wenn man das Wasser mit Chloroform schüttelt. Da man aber dieses vor Ausführung der Analyse durch Kochen entfernen soll, so ist aus naheliegenden Gründen das Verfahren zur Conservirung von Wässern nicht empfehlenswerth.

III.

Qualitative Prüfung des Wassers.

Man beginnt die Untersuchung mit der Prüfung des Wassers auf Trübung, Färbung, Geruch, Geschmack und Reaction.

Trübung und Färbung. Man füllt mit dem zu prüfenden Wasser eine circa 70 cm lange und circa 20 mm weite, unten platt zugeschmolzene Röhre von farblosem Glase und sieht von oben hinab durch die hohe Wasserschicht auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Zum Vergleich stellt man eine gleich gestaltete, mit farblosem, klarem, destillirtem Wasser gefüllte Röhre daneben. Selbst geringe Färbungen und Trübungen des Wassers sind so leicht wahrnehmbar.

Geruch. Man erwärmt eine nicht zu geringe Menge des zu untersuchenden Wassers (mindestens 200 ccm) in einer weithalsigen Flasche auf 40 bis 50°. Ein etwaiger Geruch des Wassers tritt unter diesen Bedingungen am schärfsten hervor. Riecht ein Wasser nach Schwefelwasserstoff und will man ermitteln, ob dasselbe gleichzeitig einen fauligen Geruch besitzt, so setzt man eine Lösung von Kupfervitriol (Kupfersulfat) hinzu, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Manche Verunreinigungen lassen sich durch den Geruch sicher nachweisen, während ihre Gegenwart durch chemische Mittel nicht zu constatiren ist. Spuren von Leuchtgas z. B. finden sich zuweilen in dem Wasser von Brunnen, die in der Nähe nicht gehörig gedichteter Gasröhren oder in einem durch theerartige Stoffe verunreinigten Boden liegen. Diese Verunreinigung ist auf andere Weise schwierig aufzufinden.

Geschmack. Den Geschmack ermittelt man bei sehr kaltem Wasser nach dem Erwärmen desselben auf 15 bis 20° C.; ein an Kohlensäure armes Wasser schmeckt stets fade.

Reaction. Man ermittelt die Reaction des Wassers mit Hülfe von empfindlichem Lackmus- oder Curcumapapier, welches man

etwa zehn Minuten in dem Wasser liegen lässt. Man befeuchtet einen gleichen Streifen Lackmus- oder Curcumapapier mit reinem, destillirtem Wasser und stellt fest, ob in feuchtem Zustande oder nach dem Trocknen irgend eine Verschiedenheit der Färbung bei den Reagenspapieren hervortritt, welche mit dem zu prüfenden Wasser und mit destillirtem Wasser in Berührung waren.

Verdampft man eine grössere Menge Wassers auf ein geringes Volum, so tritt bei der Prüfung der concentrirten Flüssigkeit zuweilen eine alkalische Reaction hervor, welche vorher nicht vorhanden war. Die Ursache dieser Erscheinung ist meist in der Bildung von Alkalimetallcarbonaten aus ursprünglich gelösten Bicarbonaten zu suchen.

Die in der Einleitung aufgeführten, im Folgenden ausschliesslich berücksichtigten Substanzen, welche sich häufiger in reinen und verunreinigten natürlichen Wässern finden, lassen sich darin, so weit sie mineralischer Natur sind, unschwer durch die chemische Analyse nachweisen.

Es geschieht dies 1) durch directe mit dem Wasser angestellte Proben auf einzelne Stoffe und da, wo dieser Weg nicht zum Ziele führt, 2) durch eine systematische Analyse des Abdampfrückstandes. Dieser enthält natürlich auch die direct nachweisbaren Bestandtheile des Wassers, so weit sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig sind.

Bei der Prüfung auf organische Substanzen muss man sich in der Regel damit begnügen, festzustellen, ob allgemeine Reactionen eintreten, durch welche die Anwesenheit dieser Stoffe angezeigt wird.

1. Directe Proben auf einzelne gelöste Substanzen.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure). Eine Probe von 10 bis 20 ccm Wasser wird mit etwas reiner Salpetersäure und einer Lösung von Silbernitrat (salpetersaurem Silber) versetzt; entsteht dadurch ein weisser, käsiger Niederschlag oder eine Trübung, so sind Chlormetalle zugegen. Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber und ist nach dem Auswaschen leicht löslich in Ammoniak. Durch Ansäuern mit Salpetersäure wird er von Neuem ausgefällt.

Salpetersäure[1]. Die salpetrige Säure giebt die nachstehenden, für Salpetersäure sonst charakteristischen Reactionen ebenfalls. Der

[1]) Für reinere, zumal eisenfreie Wässer von nicht zu geringem Salpetergehalt eignet sich auch folgende, von Looff (Pharm. Centralle 31, 700) an-

qualitative Nachweis der Salpetersäure ist daher bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure mit einiger Bestimmtheit nur nach a) zu führen:

a) Man säuert 100 ccm Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure an, bringt ein Stückchen reines Zink in die saure Flüssigkeit und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu. Entsteht dadurch sofort oder nach Verlauf einiger Minuten eine Bläuung, so ist Salpetersäure nachgewiesen.

Die Salpetersäure wird durch nascirenden Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure entwickelt) zu salpetriger Säure reducirt, und diese giebt die oben angeführte Reaction.

Tritt die Reaction auch ohne Einwirkung von Zink ein, ist somit salpetrige Säure in dem Wasser vorhanden, so versetzt man genau gleiche Proben des Wassers mit jeweils gleichen Mengen Schwefelsäure und Jodzinkstärke, giebt aber nur zu einer Probe metallisches Zink. Färbt sich die letztere deutlich tiefer blau, als die nicht mit metallischem Zink versetzte Probe, welche bloss die salpetrige Säure anzeigt, so ist auch Salpetersäure in dem Wasser enthalten.

b) Diphenylaminreaction. Man fügt zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers in einer weissen Porzellanschale einige Körnchen Diphenylamin und zweimal schnell hinter einander je 0,5 ccm reine, concentrirte Schwefelsäure. Wenn das Wasser in 100 000 Theilen nur einen Theil Salpetersäure (N_2O_5) enthält, so tritt sofort durch Oxydation des Diphenylamins Blaufärbung ein. Bei einem Gehalt des Wassers von 0,5 Thln. Salpetersäure in 100000 Thln. erscheint die Färbuug erst nach einigen Minuten.

c) Brucinreaction. Dieselbe wird unter Verwendung von Brucin wie die Reaction b) ausgeführt, wobei in Anwesenheit von Salpetersäure Rothfärbung eintritt. Ist Salpetersäure nur spurenweise im Wasser vorhanden, so empfiehlt es sich, zwei bis drei Tropfen desselben nebst einigen Kryställchen Brucins in ein Porzellanschälchen zu geben und vorsichtig vom Rande her einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufliessen zu lassen. Drückt man mit einem Glasstabe die obenauf schwimmenden Brucinkrystalle unter die Flüssigkeit, so färben sich dieselben auf einige Augenblicke roth.

---

gegebene Salpetersäurereaction. Man löst in 5 ccm des Wassers einige Centigramme salicylsaures Natron, versetzt mit 5 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und schwenkt um. Bei einem Gehalt von 1 : 10 000 entsteht eine rothe, bei 1 : 50 000 eine röthliche und bei 1 : 100 000 eine blassrosa bis gelbliche Färbung der Flüssigkeit. Salpetrige Säure giebt aber die Reaction ebenfalls.

Salpetrige Säure. Die salpetrige Säure ist mittelst einer der folgenden Reactionen leicht und scharf nachzuweisen:

a) Man versetzt etwa 100 ccm Wasser mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu; Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an. Die salpetrige Säure setzt aus dem Jodzink Jod in Freiheit, welches die Stärke bläut.

b) Man versetzt circa 100 ccm Wasser in einem hohen Glascylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin; das Eintreten einer gelben oder gelbbraunen Färbung zeigt salpetrige Säure an.

Die Färbung beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs (Bismarckbraun, Triamidoazobenzol).

c) 20 ccm Wasser werden in einem Glascylinder mit 2 bis 3 ccm α-Naphtylamin-Sulfanilsäurelösung versetzt und auf 70 bis 80° erwärmt, sofern nicht alsbald Rothfärbung eintritt. Man verstöpselt den Cylinder sogleich und wartet das Eintreten einer Roth- oder Rosafärbung ab, welche salpetrige Säure anzeigt. Auch diese Färbung beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs[1]).

Von den drei Reactionen ist die unter c) angeführte die empfindlichste und fast zu empfindlich für die Zwecke der Wasseranalyse. Die Anwesenheit von einem Hundertmilliontheil salpetriger Säure (N_2O_3) in dem Wasser (0,001 : 100 000) giebt sich noch dadurch zu erkennen, dass die in dem verstöpselten Cylinder enthaltene Flüssigkeit nach Verlauf einiger Minuten eine deutliche Rosafärbung annimmt. Der Gehalt der Luft an salpetriger Säure bewirkt, dass die Versuchsflüssigkeit sich von oben nach unten roth färbt, wenn dieselbe längere Zeit mit der Atmosphäre in Berührung bleibt. Der Versuch muss aus diesem Grunde in angefüllten, verstöpselten Gefässen ausgeführt werden.

Bei den zur Prüfung dieser Probe angestellten Versuchen haben wir nicht wahrgenommen, dass ein Gehalt des Wassers an Salpetersäure, Ammoniak oder den häufiger auftretenden organischen Verunreinigungen irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt.

Schwefelsäure. Etwa 20 ccm Wasser säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an und versetzt die saure Flüssigkeit mit einer

[1]) Die Reaction stammt von P. Griess (Ber. der deutsch. chem. Ges. 12, 427), ist aber von Ilosvay (Bull. chim. [3] 2, 317) bezw. von Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666) modificirt worden. S. Reagentien.

Lösung von Chlorbaryum. Eine Trübung oder ein Niederschlag zeigt Schwefelsäure an, welche meist als Calciumsulfat, seltener als Alkalimetallsulfat in dem Wasser vorkommt.

Der entstandene Niederschlag ist Baryumsulfat, welcher in verdünnten Säuren vollständig, auch beim Kochen, unlöslich ist.

Schweflige Säure. Dieselbe tritt in manchen Fabrikwässern auf. Da diese meist auch sonst stark verunreinigt sind und gleichzeitig häufig Schwefelwasserstoff wenigstens spurenweise enthalten, so kann man die Wasserproben auf schweflige Säure nicht direct untersuchen. Desshalb versetzt man eine grössere Wassermenge (300 bis 500 ccm) mit etwas Cadmium- oder Kupfersulfat, filtrirt nach ein bis zwei Stunden von dem etwa gebildeten Schwefelmetall ab und unterwirft das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat der Destillation.

Ein Theil des Destillats, mit etwas Bromwasser versetzt, giebt mit Clorbaryumlösung einen in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat.

Ein anderer Theil des Destillats (100 bis 200 ccm) wird nebst einigen Stücken metallischen Zinks, das man durch einen Controlversuch zuvor auf die Abwesenheit von Schwefel besonders geprüft hat, in einem Kolben mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure angesäuert, die Mündung des Kolbenhalses mit einem Stückchen mit Bleiacetatlösung getränkten Filtrirpapiers lose verschlossen und auf 60 bis 70° im Wasserbade erwärmt. Ist schweflige Säure auch nur in Spuren vorhanden, so wird durch den entwickelten Schwefelwasserstoff das stets etwas feucht zu erhaltende Bleipapier gelb bis braun gefärbt.

Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff kommt des Oefteren gebunden in Abflusswässern von Fabriken vor, in denen Sulfate durch in Zersetzung begriffene organische Substanzen zu Sulfiden reducirt worden sind; auch kann Schwefelwasserstoff durch Zersetzung schwefelhaltiger, organischer Substanzen in das Wasser gelangt sein. Im letzteren Falle ist Schwefelwasserstoff meist frei in Lösung vorhanden und dann leicht an dem Geruch erkennbar.

Zum chemischen Nachweis versetzt man etwa 300 ccm Wasser in einem verschliessbaren Glase mit 2 ccm Natriumcarbonat- und 1 ccm Natriumhydratlösung und lässt den dadurch entstehenden Niederschlag sich absetzen. Nach Verlauf von einer bis zwei Stunden überträgt man die klare Flüssigkeit in eine enge Glasröhre, wie dieselbe zur Prüfung auf Färbung und Trübung der natürlichen Wässer gebraucht wird. Entsteht durch Hinzufügen von etwa 3 ccm

einer alkalischen Bleilösung eine Bräunung oder schwarze Fällung, so ist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Die Fällung besteht aus Schwefelblei.

Phosphorsäure. Der besonders aus Calciumcarbonat bestehende Niederschlag, welcher sich beim Kochen des Wassers bildet, enthält auch die vorhandene Phosphorsäure.

Zur Auffindung der Phosphorsäure wird die Lösung des Niederschlages in Salpetersäure zur Trockne verdampft und der Rückstand kurze Zeit wenig über 100° C. erhitzt. Es lässt sich dies mit Hülfe einer Spirituslampe oder eines Bunsen'schen Gasbrenners, welche man unter dem betreffenden Schälchen hin und her bewegt, leicht bewerkstelligen. Entsteht beim Kochen des zu prüfenden Wassers keine wesentliche Abscheidung, so dampft man ca. 100 ccm desselben direct mit Salpetersäure ein und verfährt im Uebrigen, wie oben angegeben. Der Rückstand wird mit Salpetersäure und Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat in eine schwach erwärmte, klare Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure eingetragen. Eine gelbe Färbung oder ein nach einigen Minuten entstehender gelber Niederschlag zeigen Phosphorsäure an.

Der Niederschlag ist Ammoniumphosphomolybdat (phosphormolybdänsaures Ammoniak).

Phosphorsäureverbindungen finden sich zuweilen in grösserer Menge in aus moorigen Wiesen herstammendem Wasser, sowie in den Abwässern aus Zuckerfabriken u. s. f.

Kohlensäure. Zum Nachweis der Kohlensäure wird zu dem, am besten in einem Stöpsel- oder einem anderen, mit einem Kork verschliessbaren, Glase befindlichen, frisch geschöpften Wasser klares Kalkwasser im Ueberschuss gesetzt. Von beiden Flüssigkeiten wendet man solche Mengen an, dass das betreffende Gefäss damit möglichst angefüllt wird, dass also beim Verkorken nur wenige Blasen Luft darin zurückbleiben. Entsteht sogleich, oder durch Schütteln nach einigen Minuten, eine deutliche Trübung, welche sich nach Verlauf von einer bis zwei Stunden als krystallinischer, in Salzsäure unter Aufbrausen löslicher Niederschlag absetzt, so ist Kohlensäure vorhanden. Die Trübung resp. der Niederschlag besteht aus Calciumcarbonat.

Freie Kohlensäure weist man nach Pettenkofer[1]) nach,

[1]) Sitzungsber. d. mathemat.-physik. Classe d. k. Akad. d. Wissensch. zu München 5, 1875.

indem man zu 50 bis 100 ccm Wasser einige Tropfen Rosolsäurelösung zusetzt. Erscheint die Flüssigkeit gelb, so ist freie Kohlensäure zugegen, wird sie aber violettroth, so ist entweder keine oder nur als Bicarbonat gebundene Kohlensäure vorhanden.

Eisen. In den natürlichen Wässern finden sich fast immer minimale Spuren, aber nur selten etwas erheblichere Mengen von Eisenverbindungen.

Zum qualitativen Nachweis des Eisens erhitzt man eine grössere Probe des Wassers (etwa 500 ccm) 20 Minuten zum Sieden und sammelt den entstandenen Niederschlag, in welchen alles Eisen übergeht, auf einem eisenfreien Filter. Häufig setzen sich bei längerem Kochen Theile des Niederschlages so fest an den Wandungen der Kochflasche ab, dass sie davon durch blosses Ausspülen nicht zu entfernen sind. Man löst daher die anhaftenden Krusten direct in der Kochflasche in eisenfreier Salzsäure und verwendet dieselbe Säure zum Auflösen des auf dem Filter befindlichen Niederschlages. Die so erhaltene Lösung wird mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz versetzt; eine rothe Färbung im ersten Falle und eine blaue Fällung im zweiten zeigen Eisen an.

Die rothe Färbung rührt von gebildetem Ferrirhodanid her, der blaue Niederschlag ist Berliner Blau.

Der soeben erörterte Weg führt nicht zum Ziele, wenn sauer reagirende Wässer, z. B. manche Grubenwässer oder Bachwässer, welche mit solchen Grubenwässern in Verbindung stehen, auf Eisen geprüft werden sollen. Derartige Wässer, welche zuweilen erhebliche Mengen von Ferrosulfat (Eisenvitriol) enthalten, setzen beim Fliessen meist einen rothen eisenhaltigen Schlamm ab und zeigen deutlichen Eisengeschmack.

Zum Nachweis des Eisens versetzt man die sauer reagirenden, event. durch Eindampfen concentrirten Wässer mit reiner Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat, erhitzt kurze Zeit, um etwa vorhandene Ferrosalze in Ferrisalze überzuführen, und prüft sodann in der oben angegebenen Weise mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz auf Eisen.

Calcium (Kalk). Etwa 50 ccm Wasser werden mit Salzsäure angesäuert; darauf wird Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss und schliesslich eine Lösung von Ammoniumoxalat (oxalsaurem Ammoniak) hinzugesetzt. Eine weisse Fällung zeigt Calcium an.

Der Niederschlag besteht aus Calciumoxalat, ist löslich in Salzsäure und unlöslich in Essigsäure.

War die Reaction auf Schwefelsäure nur schwach, die auf Calcium stärker, so ist dieses Metall theils als Calciumsulfat (Gyps), theils als Calciumbicarbonat gelöst. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung giebt sich auch durch die beim Kochen des Wassers entstehende Trübung zu erkennen.

Magnesium (Magnesia). Der Nachweis des Magnesiums wird in derselben Flüssigkeit geführt, in welcher vorher auf Calcium geprüft worden ist.

Nachdem sich der Kalkniederschlag abgesetzt hat, was durch Erwärmen beschleunigt werden kann, decantirt oder filtrirt man die klare Flüssigkeit, in welcher durch Hinzufügen von Ammoniumoxalat eine erneute Trübung nicht entstehen darf. Darauf, event. nach dem Erkalten, setzt man eine Lösung von Natriumphosphat (phosphorsaurem Natrium), etwas Chlorammoniumlösung und noch Ammoniakflüssigkeit hinzu. Ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der beim tüchtigen Rühren mit einem Glasstabe schneller entsteht und sich leicht absetzt, zeigt Magnesium an.

Die Fällung besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Ammoniak. Der chemische Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Ammoniak lässt sich leicht in folgender Weise führen:

Man versetzt 100 bis 150 ccm Wasser in einer reinen und verschliessbaren Flasche mit etwa $1/2$ ccm Natriumhydrat- und 1 ccm Natriumcarbonatlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie eine mindestens 15 cm hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt alsdann 1 ccm Nessler'sche Lösung hinzu und beobachtet nach dem Umschütteln die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, oder entsteht gar ein rother Niederschlag, so darf man mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Ammoniak schliessen.

Es empfiehlt sich, zur Controle denselben Versuch mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu machen.

Organische Substanzen. Bei dem qualitativen Nachweis der organischen Substanzen schlägt man die folgenden beiden Wege ein:

a) Man säuert circa 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit reiner verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt zum Sieden und stellt fest, ob durch die heisse Flüssigkeit mehrere Cubikcentimeter

einer, in circa 1 cm dicken Schichten soeben noch durchsichtigen Chamäleonlösung reducirt und entfärbt werden. Wenn andere reducirende Substanzen, wie salpetrige Säure oder Ferrosalze, nicht zugegen sind, so darf man aus dieser Erscheinung auf die Anwesenheit organischer Substanzen in dem Wasser schliessen.

b) Man dampft etwa 200 ccm Wasser, am besten auf dem Wasserbade, in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt derselbe sich dabei bräunlich bis schwarz, so sind in dem Wasser organische Substanzen, im letzteren Falle sogar in grösserer Menge, zugegen. Sind diese stickstoffhaltig, so tritt zugleich der Geruch nach brennenden Haaren auf.

Allgemeine Schlüsse über die chemische Natur der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe kann man bisweilen ziehen, indem man den Quellen der Verunreinigung sorgfältig nachspürt; umgekehrt kann man aus dem Eintreten einiger (vereinzelter) Reactionen auf gewisse organische Körper die möglichen Ursachen der Verunreinigung eines Wassers mit einiger Sicherheit erkennen. Wir theilen hierunter die wichtigste dieser Reactionen mit, weil dieselbe zuweilen grössere praktische Bedeutung haben kann.

Thierische Auswurfsstoffe, sowie Verwesungsproducte von Thier- und Pflanzentheilen enthalten stets in geringen Mengen Phenol, Kresol, Skatol, Indol und verwandte Stoffe, welche mit Diazokörpern, zumal Diazobenzolsulfosäure, intensiv gelb gefärbte Verbindungen liefern, die noch in äusserst starker Verdünnung erkennbar sind. P. Griess[1]) hat hierauf eine Methode begründet, derartige, von Harn, Fäces, Verwesungsstoffen etc. herrührende Verunreinigungen im Wasser nachzuweisen.

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem hohen Glascylinder aus farblosem Glase mit etwas Natronlauge und einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäure vermischt. Zum Vergleich werden 100 ccm destillirten Wassers in gleicher Weise in einem zweiten Cylinder behandelt und beide auf eine weisse Unterlage gestellt. Man beobachtet, ob innerhalb fünf Minuten eine Farbenveränderung eintritt. Ist das nicht der Fall, so kann man bis zu einem gewissen Grade die nahezu vollständige Abwesenheit menschlicher oder thierischer Auswurfs- oder Verwesungsstoffe annehmen. Bezüglich der Intensität der Reaction können wir die Angaben von Griess bestätigen, dass Menschenharn bei 5000facher, Pferdeharn selbst bei 50000facher Verdünnung deutliche Gelbfärbung giebt.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 21, 1830.

Die Abwässer der Gasfabriken geben wegen ihres hohen Gehaltes an Phenolen die Reaction gleichfalls.

2. Systematische Analyse des Abdampfrückstandes.

Man führt dieselbe nur dann aus, wenn es sich um das Auffinden von Substanzen handelt, welche, wie Kieselsäure, Alkalimetallsalze, kleine Mengen von Thonerde, Manganverbindungen etc., durch besondere Proben in dem Wasser nicht nachzuweisen sind, oder wenn es darauf ankommt, bei der Prüfung des Wassers selbst minimale, direct nicht nachweisbare Mengen von einzelnen der bereits erörterten Stoffe zu berücksichtigen. Man verwendet zu dieser Prüfung daher immer den Rückstand, welchen eine grössere Menge Wassers (ein bis zwei Liter) beim Eindampfen hinterlässt Das Eindampfen hat unter strenger Beobachtung der Seite 71 erörterten Vorsichtsmaassregeln zu geschehen.

Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) und Salpetersäure. Ein concentrirter wässeriger Auszug eines Theiles des Abdampfrückstandes wird in der oben angegebenen Weise auf Salzsäure und Salpetersäure geprüft.

Kohlensäure und Schwefelsäure. Man befeuchtet einen anderen Theil des Abdampfrückstandes mit concentrirter Salzsäure; die Anwesenheit von Carbonaten giebt sich dabei durch Aufbrausen (Kohlensäureentwickelung) zu erkennen. Den mit Salzsäure befeuchteten Rückstand kocht man mit wenig Wasser aus, filtrirt und prüft in dem Filtrat wie oben auf Schwefelsäure. Die Flüssigkeit darf nicht einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure enthalten, da sonst auf Zusatz von Chlorbaryumlösung ein Niederschlag von krystallisirtem, in concentrirter Salzsäure schwer löslichem Baryumchlorid erhalten wird.

Organische Substanzen. Der Rest des Abdampfrückstandes wird geglüht; die Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen giebt sich dabei auf die bereits Seite 53 erläuterte Weise zu erkennen.

Kieselsäure. Der weiss gebrannte Rückstand wird mit Salzsäure übergossen. Man dampft die Flüssigkeit, ohne sie zu filtriren, auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne. Man befeuchtet den Rückstand von Neuem mit concentrirter Salzsäure und fügt, nach-

dem diese zehn Minuten eingewirkt hat, heisses Wasser hinzu. Die Kieselsäure bleibt dabei ungelöst zurück.

Reine Kieselsäure verflüchtigt sich vollständig, wenn man sie in einem Platingefässe mit Fluorammonium oder einem Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure erhitzt.

Kieselsäure findet sich in den natürlichen Wässern gewöhnlich nur in sehr geringer Menge.

Eisen, Aluminium (Thonerde) und Phosphorsäure. Das Filtrat von dem Kieselsäureniederschlage erhitzt man nach Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure zehn Minuten lang zum Sieden, um etwa noch vorhandenes Ferrosalz mit Sicherheit in Ferrisalz überzuführen. Man fügt sodann eine nicht zu geringe Quantität von Salmiak- (Chlorammonium-) Lösung hinzu, erhitzt von Neuem und versetzt die Flüssigkeit während des Siedens mit so viel Ammoniak, dass sie deutlich danach riecht, indem man jedoch einen grösseren Ueberschuss von diesem Reagens sorgfältig vermeidet.

In dem dadurch erzeugten Niederschlage sind die Oxydhydrate des Aluminiums und Eisens: Thonerdehydrat und Ferrihydrat (Eisensesquioxydhydrat), sowie etwa in dem Wasser vorhandene Phosphorsäure zu suchen.

Phosphorsäure. Man löst einen Theil des Niederschlages in Salpetersäure und prüft die Auflösung in der oben erläuterten Weise mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure.

Eisen. Der Rest des Niederschlages wird in Salzsäure gelöst und die Lösung in überschüssige, siedende Natronlauge gegossen. Dieselbe muss frei von Kieselsäure und Thonerde sein, welchen Anforderungen die längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrte Natronlauge häufig nicht entspricht. Man kann sich reine Natronlauge leicht verschaffen, indem man in eine Silberschale etwas Wasser giesst und darin einige Stückchen metallischen Natriums auflöst. Ein unter den soeben angegebenen Bedingungen erzeugter Niederschlag besteht aus Ferrihydrat (Eisensesquioxydhydrat). Derselbe wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und die Lösung in der oben angegebenen Weise mit gelbem Blutlaugensalz oder Rhodankalium auf Eisen geprüft.

Aluminium, Thonerdehydrat. Die alkalisch niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure

sättigt, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt, bis sie deutlich danach riecht. Eine dadurch hervorgerufene weisse, gelatinöse Fällung besteht aus Thonerdehydrat.

Mangan. Das Filtrat von dem Niederschlage, welcher Ferrihydrat, Thonerdehydrat und eventuell auch Phosphorsäure enthält, wird mit Schwefelammonium versetzt und in einem bedeckten Gefässe eine Stunde sich selbst überlassen. Ein sich abscheidender fleischfarbener Niederschlag besteht aus Schwefelmangan. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und führt ihn zur Controle durch Schmelzen mit Kaliumsalpeter in Kaliummanganat über. Diese Operation wird am besten auf einem Platinblech ausgeführt. Es muss dabei eine grüne Schmelze entstehen, welche mit dunkelgrüner Farbe in wenig Wasser zerfliesst und sich in einer grösseren Menge Wassers, namentlich auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure, mit violetter Farbe löst. Der Farbenwechsel beruht darauf, dass das zunächst gebildete Kaliummanganat unter den angegebenen Bedingungen in Kaliumpermanganat übergeht.

Calcium. Das Filtrat von Schwefelmangan wird behufs Verjagens des überschüssigen Schwefelammoniums eingedampft, die concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und in der Siedehitze mit Ammoniak und Ammoniumoxalat in gelindem Ueberschusse versetzt. Der dadurch erzeugte weisse, krystallinische Niederschlag besteht aus Calciumoxalat.

Magnesium. Man filtrirt die Flüssigkeit, sobald der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, und versetzt eine Probe des Filtrats mit Natriumphosphat, etwas Salmiak und überschüssigem Ammoniak. Ein bei dem Reiben mit einem Glasstabe sich abscheidender weisser, krystallinischer Niederschlag besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Alkalimetalle. Der Rest der auf Magnesium geprüften Flüssigkeit wird, gleichgültig, ob darin Magnesium gefunden wurde oder nicht, zur Trockne verdampft und der Rückstand zum Verjagen der vorhandenen Ammoniakverbindungen gelinde geglüht.

1. Wenn kein Magnesiumsalz vorhanden, so besteht ein etwa erhaltener glühbeständiger Rückstand aus Alkalimetallsalzen. Derselbe wird in der weiter unten erläuterten Weise auf die Anwesenheit von Kaliumsalzen geprüft.

2. Wenn man Magnesiumsalze gefunden hat, so wird der geglühte Rückstand mit heissem Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit Baryumhydratlösung im gelinden Ueberschusse versetzt, kurze Zeit erhitzt und darauf von dem Niederschlage abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt man in der Siedehitze das überschüssige Baryumhydrat durch Ammoniumcarbonat, filtrirt von dem Baryumcarbonatniederschlage ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, indem man schliesslich etwas Salzsäure hinzufügt, und glüht den aus Alkalimetallsalzen bestehenden Rückstand gelinde.

Natrium. Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Rückstand von Alkalimetallsalzen wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung von Staubtheilchen (Kohlenpartikelchen) abfiltrirt und eine Probe davon an einem ausgeglühten Platindraht in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners oder in eine Spiritusflamme gebracht. Gelbfärbung zeigt Natrium an. Die natürlichen Wässer enthalten fast ohne Ausnahme so viel Natriumverbindungen (Kochsalz), um an dieser Stelle eine gelbe Flammenreaction zu veranlassen.

Ist Natrium in nicht allzu geringer Menge vorhanden, so kann man es nachweisen, wenn man einen Theil der neutral oder alkalisch reagirenden Lösung der Alkalisalze mit einigen Tropfen einer Lösung von saurem, pyroantimonsaurem Kalium versetzt, welches einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von saurem, pyroantimonsaurem Natrium hervorruft. Reiben der Glaswand mit einem Glasstabe beschleunigt das Eintreten der Reaction.

Kalium. Zur Prüfung auf Kalium verfährt man auf folgende Weise:

a) Ein Theil der concentrirten Lösung des aus Alkalimetallsalzen bestehenden Rückstandes wird mit etwas concentrirter Salzsäure, Platinchlorid und dem dreifachen Volum Alkohol versetzt. Ein dadurch hervorgerufener gelber Niederschlag besteht aus Kaliumplatinchlorid.

b) Ein anderer Theil der Lösung wird tropfenweise mit Weinsäure versetzt. Ein beim Reiben mit einem Glasstabe entstehender Niederschlag, dessen Ausscheidung durch Zusatz weniger Tropfen von Natriumacetatlösung befördert wird, besteht aus Weinstein (saurem, weinsaurem Kalium).

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, die qualitative Prüfung des Wassers auf einige aussergewöhnliche mineralische Verunreini-

gungen zu erläutern, welche unter Umständen bei der Wasseruntersuchung in Frage kommen. Verbindungen des Bleies, Kupfers und Zinks gelangen in Spuren zuweilen aus Leitungsröhren in das Wasser; in industrielle Abwässer gehen in Ausnahmefällen kleine Mengen von arseniger Säure oder Arsensäure über.

Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink.

Man versetzt etwa ein Liter Wasser mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction und dampft diese Wassermenge auf circa 200 ccm ein. Durch die concentrirte saure Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet und ein dabei entstehender schwarzer Niederschlag auf Blei und Kupfer geprüft.

Blei und Kupfer. Man bringt zu dem Ende den Niederschlag vom Filter in eine Porcellanschale und erwärmt ihn darin gelinde mit einer kleinen Menge concentrirter reiner Salpetersäure, in welcher er sich unter Schwefelabscheidung löst. Die filtrirte, klare Flüssigkeit wird durch Abdampfen von überschüssiger Salpetersäure befreit. Den Rückstand nimmt man in wenig Wasser auf.

Blei. Die wässerige Lösung wird mit Schwefelsäure und wenig Alkohol versetzt. Eine weisse, krystallinische Fällung besteht aus Bleisulfat, welches durch Schwefelammonium in schwarzes, unlösliches Schwefelblei zurückverwandelt wird.

Kupfer. Das Filtrat von Bleisulfat theilt man in zwei Theile.

a) Den einen Theil übersättigt man mit Ammoniak; intensive Blaufärbung, von gebildetem Kupferoxydammoniak herrührend, zeigt Kupfer an.

b) Den anderen Theil versetzt man mit gelbem Blutlaugensalz. Bei Anwesenheit von Kupfer entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Kupferferrocyanid.

Zink. Die eventuell vom Schwefelblei oder Schwefelkupfer abfiltrirte, bezw. die mit Schwefelwasserstoff gesättigte, salzsaure Flüssigkeit wird mit einem geringen Ueberschusse von Natriumacetat versetzt, damit die Salzsäure vollständig gebunden und dafür Essigsäure in Freiheit gesetzt werde. Man leitet darauf nochmals Schwefelwasserstoff durch die Lösung.

Die Bildung eines weissen Niederschlages deutet auf die Anwesenheit von Zink, welches unter den angegebenen Bedingungen als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink abgeschieden wird.

Um das Zink mit Sicherheit nachzuweisen, löst man den Niederschlag in concentrirter Salzsäure. Ammoniak oder Natronlauge fällen aus dieser Lösung bei vorsichtigem Zusatz Zinkhydrat,

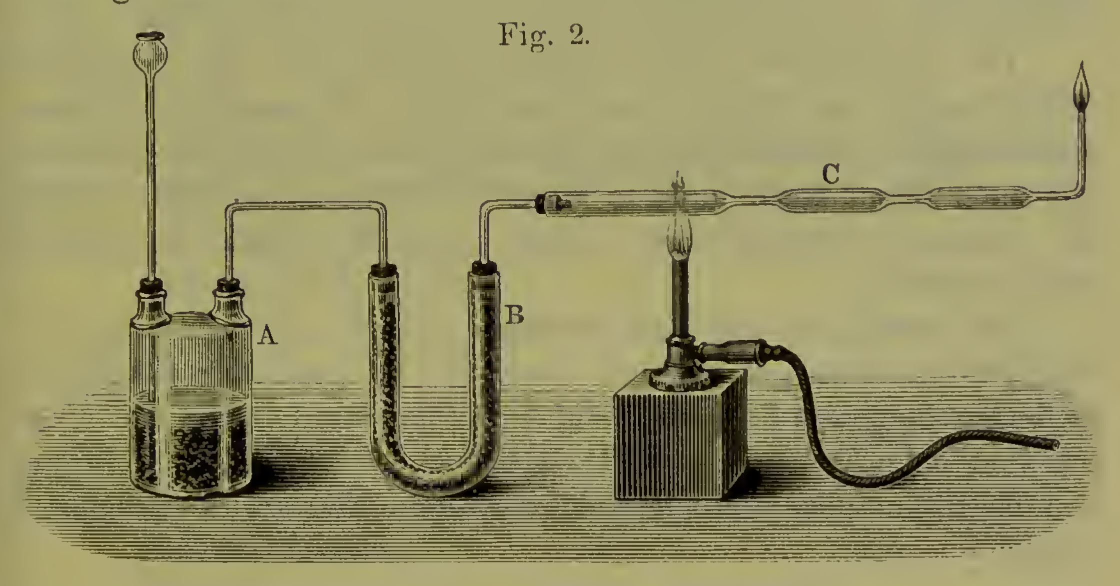
welches sich in einem Ueberschusse beider Fällungsmittel löst. Schwefelammonium ruft in der ammoniakalischen oder alkalischen Lösung eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

Das Zink zinkhaltiger Wässer geht gewöhnlich in den beim Kochen entstehenden Niederschlag über. Soll dieser direct auf Zink geprüft werden, so versetzt man die Auflösung desselben in verdünnter Essigsäure mit Schwefelwasserstoffwasser; eine dadurch erzeugte weisse Fällung besteht aus Schwefelzink.

Prüfung von Abwässern auf arsenige Säure, bezw. Arsensäure.

Dieselbe geschieht in dem Apparate von Marsh. Die Einrichtung desselben ist aus der nebenstehenden Skizze (Fig. 2) er-

Fig. 2.



sichtlich. *A* ist ein Wasserstoffentwickler, *B* ein Chlorcalciumrohr zum Trocknen des Wasserstoffgases und *C* eine mehrfach ausgezogene, in eine rechtwinkelig gebogene Spitze auslaufende Röhre aus schwer schmelzbarem, bleifreiem Glase. Man entwickelt in *A* aus Stückchen reinen Zinks und verdünnter Schwefelsäure, zweckmässig unter Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung, einen ruhigen Wasserstoffstrom und erhitzt, sobald die Luft vollständig aus dem Apparate verdrängt ist, die Röhre *C* vor der ersten verengten Stelle mit einer nicht leuchtenden Gas- oder Spiritusflamme gelinde zum Glühen. Wenn nach Verlauf einer halben Stunde innerhalb der ersten, dem Wasserstoffentwickler zugewandten Verengung des Glasrohres *C* kein schwarzer Anflug sich abgesetzt hat, so ist der entwickelte Wasserstoff arsenfrei und der Apparat zur Anstellung der Arsenprobe geeignet. Man giesst sodann durch das

Trichterrohr des Wasserstoffentwicklers *A* nach und nach, indem man mit 5 ccm beginnt, bis zu 30 ccm des zu prüfenden, unfiltrirten Wassers ein. Setzt sich einige Zeit darauf hinter der geglühten Stelle ein schwarzer, spiegelnder Anflug in dem verengten Theile des Rohres *C* ab, so wird dadurch die Anwesenheit von arseniger Säure, bezw. Arsensäure, in dem geprüften Wasser angezeigt. Die Glasröhre *C* ist wiederholt ausgezogen, um darin mehrere gesonderte Arsenspiegel hervorrufen zu können. Das aus der Röhre tretende Wasserstoffgas wird angezündet. Sind etwas erheblichere Mengen von Arsen zugegen, so verbrennt das arsenhaltige Gas mit bläulichweisser Flamme, eventuell auch unter Ausstossung weisser Dämpfe von Arsenigsäureanhydrid. Unterbricht man das Glühen des Rohres, so tritt diese Erscheinung deutlicher ein. Hält man sodann in die Flamme kurze Zeit eine kalte Porcellanfläche, so scheidet sich an der Berührungsstelle ein schwarzer Flecken ab.

Die beschriebene Probe beruht darauf, dass die Sauerstoffverbindungen des Arsens durch nascirenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoffgas reducirt werden, welches bereits bei gelindem Glühen wie auch beim Verbrennen in seine Bestandtheile zerfällt. Das in der Flamme ausgeschiedene Arsen verbrennt alsbald zu Arsenigsäureanhydrid.

Die erwähnten, in den verengten Theilen des Glasrohres *C* angesetzten schwarzen Spiegel, bezw. die auf kalte Porcellanflächen niedergeschlagenen Flecken bestehen mithin aus elementarem Arsen. Sie sind dadurch charakterisirt, dass sie leicht von einer Lösung von Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natrium) aufgenommen werden.

IV.

Quantitative Prüfung des Wassers.

In der Einleitung haben wir erläutert, wie überaus mannigfaltig die chemische Beschaffenheit der reinen und der verunreinigten natürlichen Wässer sein kann hinsichtlich der Natur und der Mengenverhältnisse der in ihnen auftretenden Stoffe. Da die Beurtheilung eines zur chemischen Untersuchung gelangenden Wassers

sich hauptsächlich nach diesen Mengenverhältnissen richtet, so entfällt auf deren genaue Ermittelung der Hauptwerth der Untersuchung, während die qualitative Prüfung grossentheils nur dem Zwecke dient, die Natur der vorhandenen chemischen Bestandtheile aufzuklären.

Je nach der Herkunft eines Wassers und nach der Fragestellung über seine Verwendung hat die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile einen unterschiedlichen Werth. Während es bei der Analyse von Mineralwässern wünschenswerth erscheint, den Gehalt der sämmtlichen, quantitativ fassbaren, chemischen Bestandtheile in Zahlen anzugeben, um von ihrer Zusammensetzung ein möglichst vollständiges Bild zu bekommen, genügt bei der Analyse von Genuss- und Brauchwässern, oder von gereinigten und ungereinigten Abwässern meistentheils die Gewichtsbestimmung derjenigen Bestandtheile, welche für die Beurtheilung des betreffenden Wassers besonders wichtig sind[1]).

Bei der chemischen Untersuchung von Genusswässern sind daher neben der Feststellung ihrer physikalischen Eigenschaften (Farbe, Geruch etc.) die nachfolgenden Bestimmungen stets in erster Linie zu berücksichtigen:

1) Suspendirte Stoffe,
2) Abdampfrückstand und Glühverlust,
3) Härte,
4) freies Ammoniak und Albuminoidammoniak,
5) Chlor,
6) Salpetersäure und salpetrige Säure,
7) Schwefelsäure,
8) Oxydirbarkeit durch Kaliumpermanganat.

Es ist selbstverständlich, dass in manchen Fällen, für die nähere Charakterisirung eines Genusswassers, die quantitativen Bestimmungen von Eisen, Kohlensäure, in selteneren Fällen auch der Alkalien und des absorbirten Sauerstoffs erwünscht sein können und dass Verunreinigungen, wie Blei, Kupfer, Schwefelwasserstoff u. dergl., wenn sie sich vorfinden, ebenfalls quantitativ zu bestimmen sind.

Die Verwendbarkeit eines Wassers in Gewerbe und Industrie kann in Frage gestellt sein durch einen zu hohen Gehalt an Kalk, Magnesium, Eisen, Chlor oder sonstigen eventuell betriebsstörenden Bestandtheilen, welche bei der Untersuchung eines

---

[1]) Man vergleiche darüber den die Beurtheilung der chem. Befunde behandelnden Abschnitt.

für derartige Zwecke bestimmten Wassers deshalb zunächst ins Auge zu fassen sind.

F. Fischer[1]), welcher sich eingehend mit der Untersuchung von Schmutzwässern und deren Reinigung befasst hat, schlägt vor, bei der Untersuchung sowohl der ungereinigten als — bei Kläranlagen — der gereinigten Abwässer (und des hierbei entstandenen Niederschlages) folgende Bestimmungen vorzunehmen:

1) Trockenrückstand bei 110°,
2) Glühverlust des Trockenrückstandes,
3) Chlor (als Controle),
4) Schwefelsäure,
5) Kalk und Magnesia,
6) Phosphorsäure,
7) Stickstoff als Nitrate und Nitrite,
 — als Ammoniak,
 — gesammt (nach Kjeldahl),
8) organische Substanz (durch Chamäleon, unter Umständen auch Kohlenstoff mit Chromsäure [2]) und mikrosk. Prüfung),
9) Alkalität, freie Säuren, Metalle, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäure u. dergl.

„Die Bestimmungen 1) bis 5) sollten jedesmal, 7) und 8) überall da, wo organische Abfälle in Frage kommen, ausgeführt werden, während z. B. bei Sodafabriken statt dessen die Bestimmungen unter 9) auszuführen sind; 6) hat Bedeutung für die Beurtheilung des Düngewerthes.“

Ausser den Säuren und Metallen, deren qualitative und quantitative Prüfung wir in diesem Werke beschrieben haben, können in Ausnahmefällen bei der Untersuchung gewerblicher und industrieller Abwässer, sowie natürlicher und künstlicher Mineralwässer verschiedene andere Säuren und Basen in Betracht kommen, wie Rhodanwasserstoffsäure, Quecksilber, Antimon, Zinn etc. Da ihr Auftreten in derartigen Wässern im Allgemeinen ein verhältnissmässig seltenes ist, so haben wir von deren Aufnahme in das vorliegende Werk Abstand genommen und verweisen für Fälle, wo ihr Nachweis geführt werden soll, auf die vortreffliche „Anleitung zur qualitativen und zur quantitativen chemischen Analyse“ von R. Fresenius.

Im Folgenden sind die wichtigsten quantitativen Methoden beschrieben, deren man sich zur Zeit bei der Untersuchung der ver-

[1]) Das Wasser etc. Berlin 1891, S. 274 und Zeitschrift f. angew. Chem. 1890, S. 64 u. 694.

[2]) Methode von Wolff, Degener und Herzfeld.

schiedenartigsten Wässer bedient. Wir schicken denselben die Beschreibung einiger zum Trocknen von Abdampfrückständen und Niederschlägen bestimmter Apparate voraus.

Apparate zum Trocknen und Reguliren der Temperatur beim Trocknen.

Als Trockenapparate dienen Luftbäder, sowie doppelwandige Metallbehälter, zwischen deren Doppelwandungen eine Flüssigkeit erhitzt wird.

Man kann als Luftbad jeden aus starkem Kupfer- oder Eisenblech gefertigten, hart gelötheten Behälter benutzen, welcher mit einer verschliessbaren Oeffnung, einer Vorrichtung zum Einschieben einer oder mehrerer durchlöcherter Metallplatten zur Aufnahme der zu trocknenden Gegenstände und einem geeigneten Tubus zum Einführen des Thermometers versehen ist.

Die Behälter werden direct durch einen untergestellten Brenner auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

Diese einfachen Apparate haben jedoch die Nachtheile, dass bei dem Erhitzen derselben viel Wärme nnnütz verloren geht, dass die Luft im Inneren an verschiedenen Stellen erheblich verschiedene Wärmegrade zeigt, dass es namentlich zur Zeit des wechselnden Gasdruckes andauernder Aufmerksamkeit auf das Thermometer und mehrfachen Verstellens des Gashahnes bedarf, um an einer bestimmten Stelle — da wo der zu trocknende Gegenstand sich befindet — eine einigermaassen gleichartige Temperatur zu erhalten, und endlich, dass der Boden der Behälter an der Heizstelle nach einiger Zeit durchbrennt.

Ersparniss an Gas und eine gleichmässigere Erwärmung erzielt man dadurch, dass man die Luftbäder doppelwandig construirt, die äusseren Wandungen mit einem unverbrennlichen, die Wärme schlecht leitenden Material (Asbestplatten) bekleidet und die heissen Verbrennungsgase zwischen den Doppelwänden passiren, also den Heizraum davon umspülen lässt.

Den durch Aenderungen des Gasdruckes bewirkten Temperaturschwankungen begegnet man dadurch, dass man entweder in die Gasleitung einen Gasdruckregulator einschaltet oder das Luftbad mit einem Wärmeregulator versieht.

Von beiden Regulatoren sind sehr verschiedene Constructionen in Anwendung gekommen.

Das Princip, nach welchem die meisten Gasdruckregulatoren construirt worden sind, ist das folgende:

Das Gas der Leitung tritt entweder unter eine mit Quecksilber oder Glycerin unten abgesperrte Glocke oder in einen geschlossenen Raum, dessen obere Wandung aus einer elastischen, schlaff gespannten, gasdichten Membran besteht. In die Glocke oder den soeben erwähnten abgeschlossenen Raum ragt die Gasableitungsröhre hinein. Die Glocke oder die elastische Membran ist mit einem Gewichte belastet, welches dem gewünschten Gasdrucke genau das Gleichgewicht hält. In Verbindung mit der Glocke oder der elastischen Membran steht ein Kugel- oder Kegelventil, welches den Bewegungen der einen oder anderen folgt und dazu dient, die obere Oeffnung der Gaszuleitungsröhre zu verengen, beziehungsweise ganz abzuschliessen. Der eine oder andere Fall tritt ein, sobald in Folge steigenden Gasdruckes die Glocke oder Membran gehoben wird, und das Ventil öffnet sich erst wieder, sobald aus dem oberhalb desselben befindlichen Raume unter dem ausschliesslich von den aufgelegten Gewichten abhängigen Drucke eine genügende Menge Gas ausgetreten ist, um ein Sinken der Glocke bezw. Membran zu bewirken.

Diese Apparate sind bei möglichst niedrigem Drucke in den Leitungsröhren auf den gewünschten Druck einzustellen.

Der Membran-Gasdruckregulator von S. Elster und der Glycerin-Gasdruckregulator von Moitessier sind empfehlenswerthe Apparate.

Die Wärmeregulatoren werden meist nach folgendem Princip construirt:

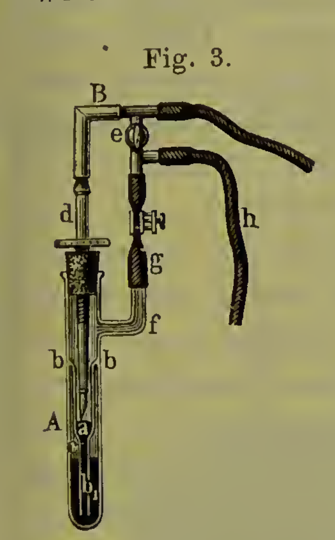
Man erhitzt in dem Luftbade ein durch Quecksilber abgesperrtes Luftvolum und lässt durch die sich ausdehnende Luft eine Quecksilbersäule heben. In die gehobene Quecksilbersäule taucht das am unteren Ende schräg abgeschnittene Gaszuleitungsrohr, so dass das Austreten von Gas aus demselben in dem Maasse verlangsamt wird, als das abgesperrte Luftvolum sich mit steigender Temperatur des Luftbades ausdehnt und dem entsprechend die Quecksilbersäule hebt. Aus dem über der gehobenen Quecksilbersäule befindlichen Raume führt ein Gasableitungsrohr zu dem Brenner, welcher das Luftbad heizt. Der verminderte Gasaustritt bewirkt, dass die Flamme des Brenners kleiner wird und demgemäss die Temperatur im Inneren des Luftbades sinkt.

Die Einrichtung von zwei Wärmeregulatoren, welche zur Zeit vielfach angewendet werden, ist aus den beigedruckten Zeichnungen ersichtlich.

Wärmeregulator Nr. 1 (Fig. 3). *A* ist ein Glasbehälter, welcher durch ein bei *bb* eingeschmolzenes Glasrohr bbb_1 in zwei

Abtheilungen getheilt wird und dessen untere Abtheilung man theilweise mit Quecksilber füllt. Es wird dadurch die Luft bei *c* abgesperrt. Bringt man den Apparat in das geheizte Luftbad, so wird durch die sich ausdehnende Luft ein Theil des Quecksilbers durch das Rohr $b_1 a$ in die obere Abtheilung des Behälters *A* gedrückt. Die obere Abtheilung ist mit einem Kork verschlossen, in welchem ein mit Schraubengewinde versehenes, unten schief abgeschnittenes Metallrohr *d* steckt. Das obere Ende desselben ist conisch abgeschliffen, und auf dasselbe passt luftdicht das zweimal gebogene Gaszuleitungsrohr *B*, welches bei *e* mit einem Hahn versehen und durch einen Kautschukschlauch mit dem Ableitungsrohr *f* des Behälters *A* verbunden ist. Man senkt den Behälter *A* in das Luftbad, öffnet den Hahn *e* und schraubt das Rohr *d* so weit in die Höhe, dass das Gas ungehindert sowohl durch den Behälter *A*, als auch den Hahn *e* nach dem zum Brenner führenden Schlauch *h* gelangen kann. Man schliesst sodann mittelst eines Quetschhahnes für einige Minuten den Kautschukschlauch *g*. In diesem Falle kann das Gas nur durch den Hahn *e* austreten. Man regulirt denselben so, dass der Brenner eine kleine, nicht zurückschlagende, zum Heizen des Luftbades aber ungenügende Flamme giebt. Nachdem man den auf dem Schlauche *g* sitzenden Quetschhahn geöffnet hat, erhitzt man das Luftbad einige Grade über die gewünschte Temperatur und schraubt das Rohr *d* alsdann so weit hinunter, dass die untere Oeffnung desselben von dem Quecksilber beinahe abgeschlossen wird. Die Quecksilbersäule sinkt und es tritt in Folge dessen eine grössere Menge Gas aus, sobald die Temperatur im Inneren des Luftbades um einige Grade zurückgegangen ist. Die dadurch stärker werdende Flamme ersetzt alsbald den Temperaturverlust und das soeben erläuterte Spielen der Quecksilbersäule beginnt von Neuem. Es gelingt auf diese Weise, die Temperatur im Inneren des Luftbades innerhalb weniger Grade beliebig lange constant zu halten; die Temperatur bleibt immer einige Grade unter derjenigen, von welcher man ausgegangen ist.

Fig. 3.

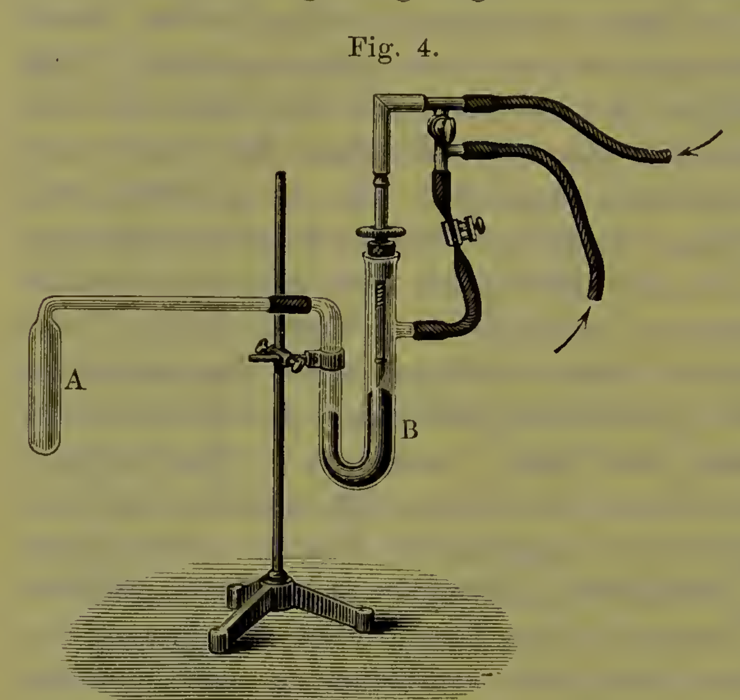


Der soeben beschriebene Apparat hat den Nachtheil, dass das darin befindliche Quecksilber nach einiger Zeit verschmutzt, besonders wenn man den Regulator zum Constanthalten höherer Temperaturen (150 bis 280°) anwendet. Die auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmenden festen Partikelchen verstopfen mehr oder

weniger die untere schiefe Oeffnung des Rohres *d* und beeinträchtigen dadurch das normale Functioniren des Apparates, ein Uebelstand, welcher sich um so fühlbarer macht, als die untere Abtheilung des Behälters *A* nicht ganz leicht zu reinigen ist. Diese Nachtheile vermeidet die folgende Vorrichtung.

Wärmeregulator Nr. 2 (Fig. 4). *A* ist eine unten zugeschmolzene, oben ausgezogene und im ausgezogenen Theile rechtwinkelig gebogene Glasröhre, welche in das Luftbad gesenkt wird. *B* eine U-Röhre aus Glas, deren einer Schenkel ebenfalls ausgezogen und rechtwinkelig umgebogen ist. *B* füllt man theilweise mit Quecksilber und verbindet die ausgezogenen Enden von *A* und *B* mittelst eines guten Kautschukschlauches. Der ausgezogene Theil von *A* und alle übrigen Theile des Regulators befinden sich ausserhalb des Luftbades. Der ausgezogene Theil von *A* muss so lang sein, dass das Ende desselben vom Luftbade aus nicht mehr wesentlich erwärmt wird, da die Kautschukverbindung von *A* und *B* nur unter diesen Bedingungen längere Zeit luftdicht schliesst.

Fig. 4.



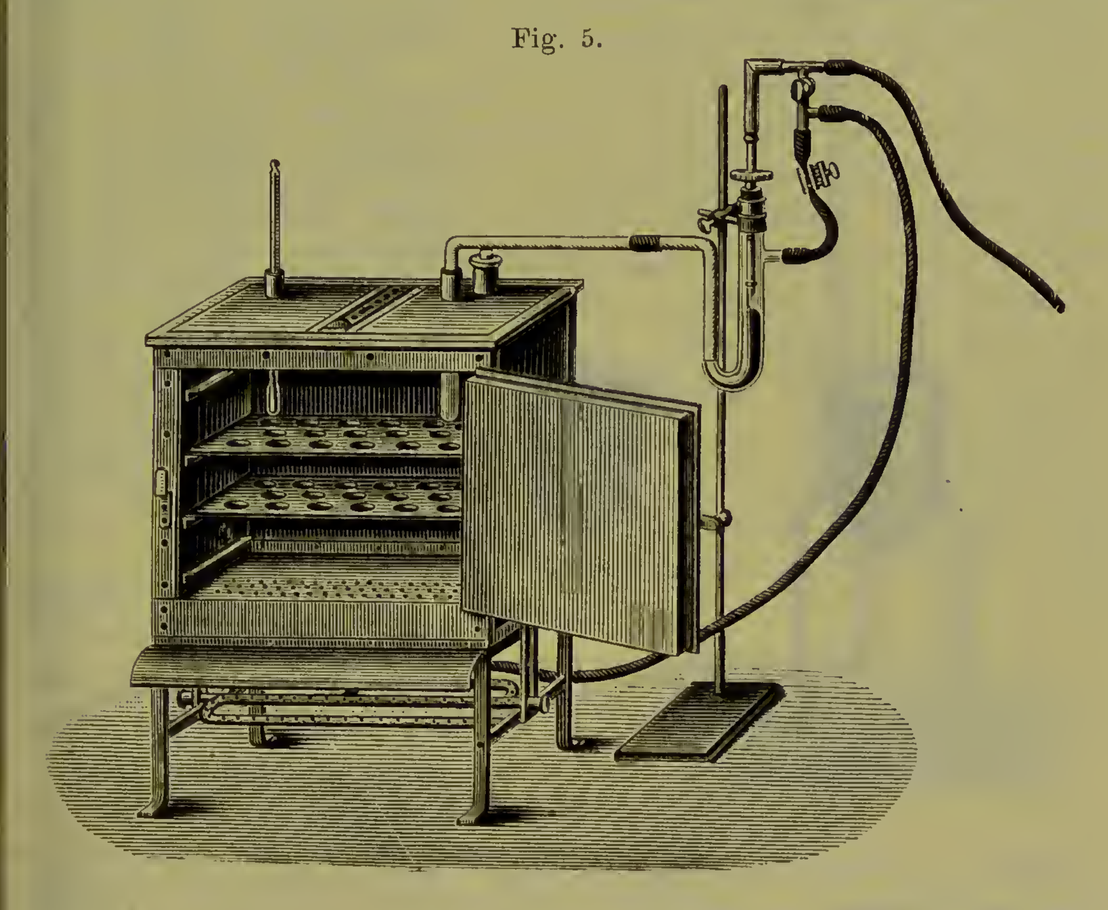
Man sorgt dafür, dass die Enden der beiden Glasröhren innerhalb des Kautschukverbindungsstückes einander möglichst genähert werden. Der nicht ausgezogene Schenkel des U-Rohres ist genau mit denselben Vorrichtungen wie die obere Abtheilung von *A* des unter Nr. 1 beschriebenen Wärmeregulators versehen. Das abgesperrte Luftvolum befindet sich in *A*, den verengten Verbindungsröhren und dem ausgezogenen Schenkel des U-Rohres *B*. Um ein plötzliches Abkühlen und Zusammenziehen der abgekühlten Luft in den ausserhalb des Luftbades befindlichen Theilen des Apparates durch Luftzug zu verhindern, sind diese Theile mit Asbestpapier mehrfach fest umwickelt. Das Functioniren des Regulators ist nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres verständlich. Das ausserhalb des Luftbades befindliche Quecksilber wird nicht so leicht schmutzig,

und der Apparat lässt sich, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, leicht reinigen.

Die Empfindlichkeit der beiden beschriebenen Wärmeregulatoren lässt sich noch dadurch steigern, dass man nach dem Vorschlage von Lothar Meyer[1]) in das abgesperrte Luftvolum eine kleine Menge einer Flüssigkeit bringt, deren Siedepunkt circa 30° unter der innezuhaltenden Temperatur liegt.

Um zu verhüten, dass der Boden eines Luftbades an einer Stelle schnell durchbrenne, vertheilt man die Wärmezufuhr und

Fig. 5.



wendet an Stelle eines einstrahligen Brenners einen Kronen- oder Schlangenbrenner an. Die beiden zuletzt genannten Brennerarten sind wie die Bunsenbrenner mit einer Vorrichtung versehen, welche gestattet, dem Gase Luft beizumischen und dadurch die Flammen nichtleuchtend zu machen; das mit Luft gemengte Gas strömt dabei aus vielen Oeffnungen eines kreis- und schlangenförmig gebogenen Gasrohres aus.

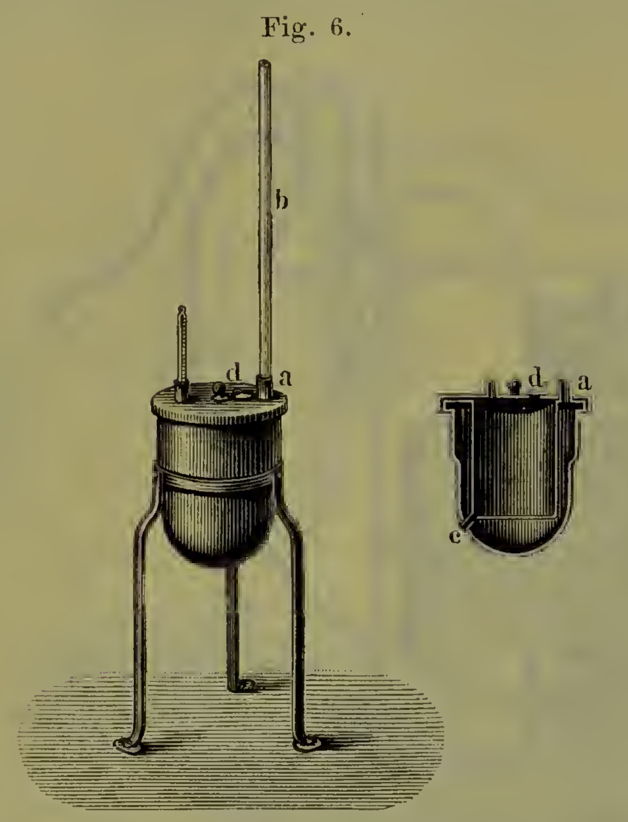
Die obenstehende Zeichnung (Fig. 5) giebt die Totalansicht eines doppelwandigen, mit Schlangenbrenner geheizten Luftbades,

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 16 (1883), 1088.

welches durch eine seitlich angebrachte, doppelwandige, aussen durch eine Asbestplatte gut isolirte Thüre zu verschliessen ist. In der Decke des Kastens befindet sich eine Oeffnung zum Einsenken des Thermometers, eine zweite, welche für die Aufnahme des Wärmeregulators bestimmt ist, und eine dritte mit Schieber versehene Oeffnung zum Reguliren des Luftzuges im Trockenraume.

Der Boden des Kastens besteht aus mehreren, dicht über einander angebrachten Metallplatten, zwischen welchen die seitlich eintretende Luft sich hin und her bewegt und so vorgewärmt wird, bevor sie in den eigentlichen Trockenraum gelangt.

Fig. 6.



Der auf der Decke des Luftbades sichtbare, mit mehreren Oeffnungen versehene Schieber dient zum Reguliren des Zuges der zwischen den Doppelwandungen des Luftbades passirenden Heizgase. Der Schlangenbrenner ist zwischen eisernen Schienen je nach Bedürfniss auf und ab zu bewegen.

An Stelle der Luftbäder kann man auch Oelbäder anwenden, d. h. doppelwandige Behälter, zwischen deren Doppelwandungen Oel, beziehungsweise Paraffin sich befindet. Diese Substanzen dienen dazu, die Wärme zu übertragen und gleichmässig zu vertheilen. Die Oelbäder haben den Luftbädern gegenüber den Nachtheil, dass sie leicht verschmutzen, bei höheren Temperaturen nach kurzer Zeit undicht werden, qualmen u. s. f.

Neuerdings werden zum Trocknen bei constanten höheren Temperaturen als 100⁰ vielfach Apparate benutzt, welche nach dem Princip der bekannten Wasserbäder construirt sind, d. h. in denen zwischen den Doppelwandungen eines Metallbehälters eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte im gelinden Kochen erhalten wird. Will man bei derartigen Apparaten als Wärmeüberträger Flüssigkeiten verwenden, deren Siedepunkt höher als 150⁰ liegt, so empfiehlt es sich, bei Herstellung der doppelwandigen Metallbehälter Löthstellen nach Möglichkeit zu vermeiden, da sonst selbst bei An-

wendung von Hartloth der Apparat leicht undicht und unbrauchbar wird.

Eine sehr einfache Vorrichtung, welche sich vortrefflich bewährt, hat Victor Meyer[1] empfohlen.

Es ist das ein doppelwandiger, aus getriebenem Kupfer gefertigter, durch einen einfachen Deckel verschliessbarer Kessel, dessen Einrichtung ohne Weiteres aus den nebenstehenden Skizzen (Fig. 6) (Totalansicht und Verticalschnitt) erhellt.

Der Trockenraum ist gross genug, um bequem eine Platinschale von 7 cm Durchmesser, oder einen grösseren Tiegel u. s. f. aufnehmen zu können. Die bei *a* angebrachte Tubulatur wird mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen, in dessen Durchbohrung ein circa 50 cm langer Luftrückflusskühler *b* steckt. In den Raum zwischen den Doppelwandungen giesst man einige Cubikcentimeter einer constant siedenden Flüssigkeit, welche durch ein winziges Flämmchen erhitzt wird, dass die Dämpfe derselben sich in einer Höhe von mehreren Centimetern im Glaskühlrohr condensiren. Um durch einen aufsteigenden Luftstrom das Trocknen zu beschleunigen, ist bei *c* ein beiderseits offenes Röhrchen mit Hartloth eingefügt, durch welches Luft eintreten kann. Der Austritt der erwärmten Luft geschieht durch eine im Deckel angebrachte Oeffnung, welche durch einen Schieber *d* mehr oder weniger erweitert, bezw. geschlossen werden kann. Als Heizflüssigkeiten, um die nachstehend verzeichneten Temperaturen im Trockenraume zu erzielen, empfiehlt Victor Meyer:

Wasser	97°
Toluol	107°
Xylol	136°
Anisöl	150°
Theercumol	161 bis 162°

und für Temperaturen über 200° Naphtalin.

Zum Trocknen des Abdampfrückstandes von Wässern bei 170 bis 180° eignet sich vortrefflich Anilin, das die Temperatur der Luft im Trockenraume je nach der Stellung des den Luftzug regelnden Schiebers auf 174 bis 178° erhält.

Der Apparet hat allerdings den Nachtheil, dass man darin bequem immer nur eine Schale erhitzen kann. Die Heizflüssigkeiten müssen völlig rein sein, da Gemische verschieden siedender Flüssigkeiten je nach der Grösse der Gasflamme natürlich verschiedene Temperaturen geben. Bei Anwendung leicht veränderlicher Heiz-

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 18 (1885), 2999.

flüssigkeiten, wie z. B. von Anilin, ist es nothwendig, den Behälter von Zeit zu Zeit zu entleeren und denselben gründlich zu reinigen.

Man kann bei Benutzung eines solchen Apparates Wärmeregulatoren vollständig entbehren. Der geringe Gasconsum bei dem Gebrauche desselben ist ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vortheil, so dass es sich unter Umständen lohnt, mehrere solcher kleiner Apparate an Stelle eines grösseren Luftbades von immer complicirterer Construction aufzustellen, wenn mehrere Bestimmungen gleichzeitig auszuführen sind.

Will man aus einem der früher erörterten Gründe den Abdampfrückstand eines Wassers bei einer bestimmten, über 100° liegenden, Temperatur trocknen und dabei rasch zu einem constanten Gewichte gelangen, so ist eine gute Trockenvorrichtung unentbehrlich[1]). Wir haben daher die Trockenapparate etwas ausführlicher beschrieben, um so mehr, als sie auch bei vielen anderen Bestimmungen Verwendung finden.

I. Bestimmung der suspendirten Substanzen.

2000 bis 3000 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche gebracht, welche von dieser Flüssigkeitsmenge vollständig angefüllt wird. Man verstöpselt die Flasche und stellt sie zum Absetzen der suspendirten Substanzen mehrere Tage an einem kühlen Orte bei Seite. Danach filtrirt man das Wasser durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter von aschenfreiem, sog. schwedischen Filtrirpapier, spült den in der Flasche befindlichen Absatz mit den letzten Resten des Wassers auf das Filter und wäscht mit destillirtem Wasser nach. Das Filter wird bei 100° C. getrocknet und, nachdem man es im Exsiccator hat erkalten lassen, gewogen.

Will man die Menge der im Wasser vorkommenden anorganischen suspendirten Substanzen erfahren, so bringt man den getrockneten Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindraht, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel und glüht zuletzt bei abgenommenem Deckel bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanzen. Man befeuchtet die Masse mit kohlensaurem Ammoniak, um etwaige, beim Glühen

---

[1]) Die oben beschriebenen Apparate haben wir in vortrefflicher Ausführung von Dr. Robert Müncke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58, bezogen. Ueber neuere Luft- und Flüssigkeitsbäder vergl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 32, 591.

gebildete Oxyde des Calciums und Magnesiums in Carbonate zurückzuverwandeln, verjagt die Feuchtigkeit, indem man die Flamme eines Gasbrenners oder eine Spiritusflamme vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegt, glüht nochmals gelinde, lässt den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt.

Die suspendirten Substanzen müssen durch Absetzenlassen, bezw. Filtriren unter Anwendung eines völlig reinen Filters, aus jedem deutlich getrübten Wasser entfernt werden, bevor man zur Bestimmung der darin gelösten Stoffe schreitet. Wenn man gleichzeitig die suspendirten Substanzen auf die soeben angegebene Weise bestimmt, so versteht es sich von selbst, dass man die Waschwässer nicht mit dem Hauptfiltrat vereinigen darf.

II. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes.

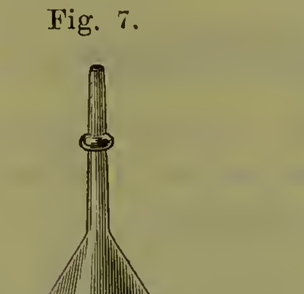
Es werden dazu 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers verwendet. Die in einem wohl bedeckten Becherglase befindliche, abgemessene oder abgewogene Wassermenge bringt man nach und nach in eine nicht zu kleine Platinschale, welche man vorher rein und trocken gewogen hat. Platinschalen, welche die Wärme gut leiten, sind Porcellan- oder Glasschalen entschieden vorzuziehen. In neuerer Zeit werden zur Bestimmung des Abdampfrückstandes auch vielfach Nickelschalen in Anwendung gebracht. Der äussere Rand des Becherglases wird an der Ausgussseite mit einer dünnen Fettschicht überzogen. Das Wasser lässt man an einem Glasstabe, dessen unteres Ende die Innenwand des Abdampfgefässes berührt, hinablaufen. Die zunächst nur zur Hälfte gefüllte Schale wird auf dem Wasserbade, oder anfänglich auch direct mit einer Gas- oder Spiritusflamme erhitzt. Im letzteren Falle stellt man sie so hoch über der Flamme auf, dass das Wasser unter keinen Umständen zum Kochen kommen kann. Zwischen Flamme und Schale bringt man ein oder zwei Drahtnetze an, um die Hitze mehr zu vertheilen und die Schale gleichsam in einem heissen Luftbade zu erhitzen. Unter diesen Umständen kann man die Flamme der Schale bedeutend nähern, ohne dass Sieden eintritt.

Es ist nothwendig, das Verdampfen an einem möglichst staubfreien Orte vorzunehmen. Um die verdampfende Flüssigkeit auf alle Fälle vor dem Hineinfallen von Staub zu schützen, empfiehlt es sich, über der Schale an einem Stativ einen umgekehrten Trichter aufzuhängen, dessen grösster Durchmesser den der Schale etwas übertrifft und dessen unterer Rand sich circa 3 cm über dem oberen Rande

der Schale befindet. Die Schnelligkeit des Verdampfens wird dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt. Um das lästige Abtropfen des im Inneren des Trichters verdichteten Wassers zu vermeiden, wendet man neuerdings zu diesem Zwecke Trichter an, deren Einrichtung aus untenstehender Skizze (Fig. 7) ersichtlich ist. Der Rand derselben ist nach innen umgebogen, so dass ein Bug entsteht, in welchem sich das Condensationswasser ansammelt und von wo es durch einen seitlich angebrachten Tubus abgeleitet wird. Derartige Schutztrichter werden auf Anregung von Victor Meyer und E. P. Treadwell[1]) von verschiedenen Fabrikanten in den Handel gebracht.

Beim Beginn des Erhitzens entweichen die in dem Wasser gelösten Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure) häufig in grossen Blasen. Um jedem Verlust beim Platzen derselben vorzubeugen, füllt man die Schale, wie angegeben, zunächst nur zur Hälfte mit dem zu verdampfenden Wasser. Die Entwickelung grösserer Blasen hört auf, sobald das Wasser heiss geworden ist und tritt auch nicht wieder auf, wenn man alsdann kleine Mengen des kalten Wassers allmählich hinzufügt. Man darf daher die Schale nach und nach fast vollständig auffüllen. Das verdampfte Wasser wird von Zeit zu Zeit aus dem Becherglase ersetzt. Man spült das letztere schliesslich mit wenig destillirtem Wasser aus, bringt das Spülwasser ebenfalls in die Schale und verjagt die letzten Reste des Wassers unter allen Umständen durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Die den Abdampfrückstand enthaltende Schale wird im Dampfbade bis zu constantem Gewicht getrocknet. Man lässt die Schale im Exsiccator jedesmal vollständig erkalten, bevor man zum Wägen schreitet. Man darf mit dem Trocknen erst aufhören, wenn zwei Wägungen vollständig übereinstimmende Zahlen ergeben haben.

Fig. 7.



Berechnung und Beispiel.

Das Gewicht des aus einem abgemessenen Wasserquantum erhaltenen Abdampfrückstandes wird auf 100000 Theile Wasser umgerechnet.

300 ccm Wasser gaben 0,438 g Abdampfrückstand; nach Gleichung: 300 : 0,438 = 100000 : x (x = 146,0) enthalten somit 100000 Theile Wasser = 146,0 Theile Abdampfrückstand.

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 16, 3000.

III. Bestimmung der Gesammtmenge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen Substanzen durch Trocknen des Abdampfrückstandes bei höheren Temperaturen als 100°.

Wenn man nur im Allgemeinen feststellen will, ob in einem Wasser mehr oder weniger nicht flüchtige Substanzen enthalten sind, so genügt es vollständig, den Abdampfrückstand, wie oben vorgeschrieben, bei der Siedetemperatur des Wassers bis zu constantem Gewicht zu trocknen. Da es bei Wasseruntersuchungen gewöhnlich nur auf Ermittelung dieses allgemeinen Thatbestandes ankommt, so hält die Mehrzahl der Analytiker mit Recht 100° als Trockentemperatur des Abdampfrückstandes fest.

Will man aber, ausgehend von dem Abdampfrückstande, in der weiter unten erläuterten Weise noch andere Bestimmungen ausführen, so darf man nicht ausser Acht lassen, dass der bei 100° getrocknete Rückstand zuweilen noch erhebliche Mengen eines für die Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers unwesentlichen Bestandtheiles, nämlich Krystallwasser oder hygroskopisches Wasser, enthält.

Manche der im Wasser häufiger auftretenden Salze verlieren nämlich bei 100° ihr Krystallwasser entweder gar nicht oder nur unvollständig. Das Krystallwasser wird z. B. von dem in natürlichen Wässern oft vorkommenden Gyps erst bei 110 bis 120° und von dem Bittersalze zum grösseren Theile bei 150°, vollständig aber erst bei 200° abgegeben. Amorph abgeschiedene, mineralische und organische Verbindungen halten bei 100° zuweilen noch hygroskopisches Wasser zurück.

Von dem Krystallwasser werden grössere Mengen verjagt und hartnäckig anhaftendes hygroskopisches Wasser wird vollständiger ausgetrieben, wenn man beim Trocknen die Temperatur auf 140° oder noch besser auf 180° steigert. Manche anorganische Salze, z. B. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, halten allerdings selbst bei der zuletzt angeführten Temperatur noch wesentliche Mengen von Krystallwasser gebunden. Andererseits ist zu beachten, dass ein Theil der in dem Abdampfrückstande vorhandenen organischen Stoffe in den obigen Temperaturen bereits eine theilweise Zersetzung erleidet.

Es ist daher klar, dass man etwas andere Werthe erhalten wird, je nachdem man das Trocknen des Abdampfrückstandes bei 100°, 140° oder 180° vornimmt. Um die Grösse der dabei vor-

kommenden Schwankungen zu veranschaulichen, theilen wir im Folgenden die Ergebnisse einer grösseren Anzahl einschlägiger Versuche mit, welche auf Veranlassung von Eug. Sell[1]) im Kaiserlichen Gesundheitsamte angestellt worden sind.

Auf 100 000 Theile berechnet, ergaben:

Wasser Nr.	Theile Trockenrückstände			Wasser Nr.	Theile Trockenrückstände		
	bei 100°	bei 140°	bei 180°		bei 100°	bei 140°	bei 180°
1	21,7	20,5	19,6	21	22,8	22,0	21,6
2	42,0	32,0	22,0	22	37,2	36,8	36,4
3	30,5	29,5	27,5	23	26,0	26,0	25,2
4	153,7	148,7	144,7	24	40,8	40,4	40,2
5	30,2	29,7	29,7	25	21,3	20,9	20,9
6	25,5	24,5	22,5	26	20,0	20,0	20,0
7	32,4	32,4	32,4	27	25,4	25,0	24,0
8	33,6	32,5	32,0	28	20,0	20,0	20,0
9	30,2	28,7	28,2	29	20,8	20,8	20,4
10	70,2	70,0	63,7	30	27,2	26,8	26,0
11	28,8	26,7	25,8	31	22,0	21,6	21,4
12	27,6	27,6	27,2	32	30,4	30,4	29,2
13	31,2	30,8	30,4	33	24,4	24,0	23,2
14	27,5	27,0	24,5	34	33,6	32,9	31,2
15	11,6	11,2	11,2	35	23,2	22,8	22,2
16	92,1	91,0	91,0	36	38,4	38,0	36,8
17	17,5	17,0	16,0	37	27,3	27,3	25,2
18	22,4	22,0	21,4	38	24,4	24,0	23,6
19	25,1	21,2	21,2	39	22,8	22,4	20,0
20	19,7	19,3	19,1	40	33,2	32,8	32,0

Aus den mitgetheilten Zahlen ergiebt sich, dass die bei 100°, 140° und 180° getrockneten Rückstände in der Mehrzahl der Fälle nicht sehr erhebliche, in einigen Fällen aber bedeutende Gewichtsunterschiede zeigen. Diese Unterschiede können, wie soeben erläutert wurde, durch Austreiben von Krystallwasser und hygroskopischer Feuchtigkeit, sowie durch die Verflüchtigung bezw. Zer-

[1]) Mittheilungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes 1881, 1.

setzung organischer Stoffe veranlasst sein. Nun lässt sich ohne allzu grosse Schwierigkeit durch die Analyse ermitteln (siehe Berechnung der Analysen), ob in einem gegebenen Falle krystallwasserhaltige Mineralsalze in Frage kommen. Sind diese ausgeschlossen, so darf man folgern, dass Wässer, deren Trockenrückstände bei 100°, 140° und 180° erhebliche Gewichtsunterschiede zeigen, grössere Mengen von hygroskopischen, flüchtigen, bezw. leicht zersetzlichen organischen Stoffen enthalten.

Wir werden später erläutern, dass es eine einfache und einheitliche Methode zur directen Bestimmung aller in ein Wasser übergegangenen, flüchtigen und nicht flüchtigen organischen Stoffe nicht giebt und der Natur der Sache nach nicht geben kann. Die Menge der in einem Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen, organischen Stoffe lässt sich annähernd ermitteln, wenn man die Menge der in den Abdampfrückstand übergegangenen Mineralsalze bestimmt und das Gesammtgewicht derselben von dem Gewichte des Abdampfrückstandes abzieht (siehe Berechnung der Analysen).

Diese Methode ist allerdings mit den unvermeidlichen Fehlern der Differenzbestimmungen behaftet. Die bei der Bestimmung der einzelnen Mineralsalze begangenen kleinen Fehler können sich zum Theil aufheben, zum Theil aber auch addiren und so mehr oder weniger die Differenzbestimmung beeinflussen; auch ist dieser Weg so umständlich, dass man ihn nur selten einschlagen wird. In wichtigen Fällen, z. B. bei der erstmaligen Feststellung der Beschaffenheit eines für die Versorgung grösserer Gemeinwesen bestimmten Wassers dürfte dies dennoch angezeigt sein. Man wird sich dann immer an einen Trockenrückstand halten, aus welchem unwesentliche Bestandtheile, wie das Krystallwasser und das hygroskopische Wasser, möglichst vollständig entfernt worden sind, und mithin der Berechnung das Gewicht eines bei höherer Temperatur, nach unseren Erfahrungen zweckmässig bei 170 bis 180°, getrockneten Rückstandes selbst auf die Gefahr hin zu Grunde legen, dass bei dieser Temperatur kleine Mengen der in dem Wasser vorhandenen organischen Stoffe sich verflüchtigen oder zersetzen und in Folge dessen die Gesammtmenge der organischen Substanzen etwas zu niedrig gefunden wird.

Ausführung des Versuches. Man erhitzt den Abdampfrückstand in einem der nachstehend beschriebenen Apparate auf die gewünschte, über 100° liegende Temperatur, bezw. auf 170 bis 180°, wenn der soeben erläuterte Fall in Frage kommt, bis nach wiederholtem Erhitzen und Wägen zwei Wägungen genau dieselben

Werthe liefern. Vor jedesmaligem Wägen lässt man die Schale im Exsiccator vollständig erkalten.

Die gefundenen Werthe werden wie unter II. (S. 72) auf 100000 Theile Wasser berechnet.

IV. Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen der bei 170 bis 180° getrocknete Abdampfrückstand beim Glühen an der Luft erleidet.

Wenn man den bei 170 bis 180° getrockneten Abdampfrückstand eines Wassers glüht, so gehen die letzten Reste etwa darin vorhandenen Krystallwassers fort, etwaige Salze organischer Säuren mit mineralischer Basis werden in Carbonate umgewandelt und andersartige organische Substanzen verbrennen vollständig. Nitrate und Nitrite werden, zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit organischer Stoffe, zerstört und Sulfate erleiden in einem solchen Falle ebenfalls eine theilweise Zersetzung. Bei starkem Glühen können sich auch Antheile von etwa vorhandenen Alkalimetallchloriden verflüchtigen und andere Chloride in basische Chloride übergehen.

Der Gewichtsverlust des Abdampfrückstandes beim Glühen wird durch die Gesammtheit dieser Processe bedingt. Aus dem Glühverlust kann mithin keineswegs, wie früher zuweilen angenommen wurde, ein zuverlässiger Rückschluss auf die Menge der in einem Wasser befindlichen, nicht flüchtigen, organischen Stoffe gezogen werden. Der annähernde Gehalt eines Wassers an diesen Substanzen ergiebt sich daraus nur dann, wenn der Abdampfrückstand Nitrate, Sulfate und grössere Mengen von Chloriden nicht enthält. Auf genaue Werthe darf man auch in diesem Falle nicht rechnen, weil dabei die Umwandlung von Salzen organischer Säuren mit mineralischer Basis in Carbonate unberücksichtigt bleibt. Der Gewichtsverlust, welchen der bei 170 bis 180° getrocknete Abdampfrückstand erleidet, wird gleichwohl des Oefteren bestimmt, weil ein starker Glühverlust immerhin auf die Anwesenheit von Substanzen hindeutet, welche sich in grösserer Menge in reinen, natürlichen Wässern nicht finden.

Ausführung des Versuchs. Man glüht die Schale mit dem bei 170 bis 180° getrockneten Rückstande gelinde, bis der durch Verkohlung der organischen Substanz anfangs bräunlich bis schwarz gewordene Rückstand wieder eine weisse Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Inhalt der Schale mit

Ammoniumcarbonatlösung, um etwa gebildeten Aetzkalk in Calciumcarbonat zu verwandeln, verjagt das Wasser mit einer unter der Schale vorsichtig hin und her bewegten Gas- oder Spiritusflamme, glüht nochmals gelinde, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Die gefundenen Werthe werden wie unter II. (S. 72) auf 100000 Theile berechnet.

V. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisenoxydes und der Thonerde.

Mit der Bestimmung der Kieselsäure im Wasser verbindet man zweckmässig die Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde. Man verfährt dabei, wie folgt:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure angesäuert, und in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne verdampft. Sind organische Substanzen zugegen, so werden dieselben durch gelindes Glühen zerstört.

1. Bestimmung der Kieselsäure.

Den trockenen Rückstand befeuchtet man mit concentrirter Salzsäure und fügt nach zehn Minuten 50 bis 80 ccm destillirten Wassers hinzu. Man rührt um, lässt das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat sich absetzen, filtrirt die klare Flüssigkeit durch ein gut anliegendes Filter, versetzt das in der Schale zurückgebliebene Kieselsäurehydrat von Neuem mit wenig concentrirter Salzsäure und fügt nach einiger Zeit nochmals destillirtes Wasser hinzu. Man lässt absetzen, bringt zuerst die klare Flüssigkeit und zuletzt auch das Kieselsäurehydrat auf das Filter und wäscht mit heissem, destillirtem Wasser aus, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrates, auf Platinblech verdampft, einen glühbeständigen Rückstand nicht mehr hinterlässt. Man trocknet das Filter zuerst im Dampfbade, sodann zweckmässig in einem Luftbade bei 110 bis 120°, bringt den leicht staubenden Inhalt des Filters vorsichtig in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindraht und lässt die Asche ebenfalls in den Tiegel fallen. Der bei dem Erhitzen des Kieselsäurehydrates entwickelte Wasserdampf führt leicht glühbeständige Partikelchen mit sich fort. Man erhitzt den Tiegel daher anfangs gelinde über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners, steigert die Temperatur allmählich und glüht den Tiegel schliesslich kurze

Zeit über einer kleinen Gebläseflamme, da bei der auf diese Weise bewirkten Umwandlung des Kieselsäurehydrates in Kieselsäureanhydrid die letzten Reste des Wassers nur schwierig fortgehen. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Das geglühte Kieselsäureanhydrid zieht aus der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, und zwar um so leichter, je weniger hoch die Temperatur beim Glühen gesteigert worden ist; es empfiehlt sich daher, beim Wägen möglichst rasch zu verfahren.

Reines Kieselsäureanhydrid verflüchtigt sich vollständig, wenn man es in einem Platingefässe mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium erhitzt. Die aus den natürlichen Wässern abgeschiedene Kieselsäure hinterlässt bei dieser Probe zuweilen einen geringen, glühbeständigen Rückstand, welcher jedoch in den meisten Fällen zu unbedeutend ist, um eine Correctur nothwendig zu machen.

Die Kieselsäure wird ebenso wie die übrigen, im Wasser vorhandenen, Säuren als Anhydrid bestimmt. Der Kürze halber und den herrschenden Gepflogenheiten uns anpassend, lassen wir bei den analytischen Angaben die Bezeichnung „Anhydrid" fort.

Berechnung und Beispiel.

Die Resultate werden wie unter II. auf 100 000 Theile Wasser bezogen. 500 ccm Wasser gaben 0,0185 g Kieselsäure, 100 000 Theile Wasser enthalten daher $\frac{0,0185 \times 100000}{500} = 3,7$ Theile Kieselsäure (SiO_2).

2. Gesammtbestimmung von Eisenoxyd und Thonerde.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde verwandt. Ursprünglich vorhandene Ferroverbindungen sind im Verlaufe des Versuches in Ferrisalze übergegangen. Gewöhnlich braucht man daher für diese, übrigens durch Hinzufügen eines Körnchens Kaliumchlorat leicht zu bewerkstelligende Umwandlung bei dem nachstehenden Verfahren nicht besonders Sorge zu tragen.

Man erhitzt das Filtrat in einer Porcellanschale, weniger gut in einem Becherglase, zum Sieden, fügt Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und kocht, bis der Geruch nach Ammoniak eben verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag enthält alles Eisen und alles Aluminium als Oxydhydrate. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit heissem, destillirtem Wasser ge-

waschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit [1]), auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt, getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Man erfährt dadurch die Gesammtmenge des in dem Wasser vorhandenen Eisenoxydes (Fe_2O_3) und der Thonerde (Al_2O_3), welche, wie bei der Kieselsäure, auf 100000 Theile Wasser bezogen wird.

a) Bestimmung des Eisens (maassanalytisch).

Will man das Eisen in dem obigen Niederschlage bestimmen, so muss man eine grössere Quantität des zu prüfenden Wassers in Arbeit nehmen; die Bestimmung geschieht dann am besten in folgender Weise:

Man löst den geglühten Niederschlag im Tiegel in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Erwärmen, verdünnt mit destillirtem Wasser, spült die Lösung sorgfältig in ein langhalsiges Kölbchen und giebt einige Stückchen eisenfreien, reinen Zinks hinzu, um das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren. Man unterstützt die Reaction durch Erwärmen des etwas schief gestellten Kölbchens, durch welches fortwährend Kohlensäure hindurchgeleitet wird, und lässt nach circa 15 Minuten im Kohlensäurestrome erkalten. Die Oxydullösung giesst man vom Zink in ein Becherglas ab, spült mit ausgekochtem Wasser nach, säuert gut mit Schwefelsäure an, erhitzt und lässt von einer auf $^1/_{100}$ normale Oxalsäure- oder Ferroammoniumsulfatlösung eingestellten Chamäleonlösung so viel zufliessen, bis eben bleibende, schwache Röthung eintritt.

Hat man die Endreaction durch zu viel Permanganatlösung überschritten, so titrirt man den Ueberschuss durch $^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung zurück.

Durch nochmalige Reduction und Titration der Eisenlösung kann man die Richtigkeit des gewonnenen Resultats controliren.

Die Berechnung ergiebt sich aus folgendem Beispiel:

Der geglühte, aus Eisenoxyd und Thonerde bestehende Niederschlag von 4 Litern Wasser wurde in der vorbeschriebenen Weise behandelt. Für die Titration wurden 7,8 ccm einer Chamäleonlösung verbraucht, von welcher 10,8 ccm = 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Ferroammoniumsulfatlösung entsprachen. Nach Proportion $10{,}8 : 10 = 7{,}8 : x$ ($x = 7{,}22$) entspricht die verbrauchte Menge Kaliumpermanganatlösung 7,22 ccm $^1/_{100}$ normaler Ferroammonsalzlösung, oder, da 1 ccm dieser Lösung 0,0056 g Eisen enthält,

$$7{,}22 \times 0{,}0056 = 0{,}04043 \text{ g Eisen.}$$

---

[1]) Dieselbe kann für die gewichtsanalytische Bestimmung von Kalk und Magnesia benutzt werden.

100 000 Theile Wasser enthielten sonach:

$$\frac{0,04043 \times 100\,000}{4000} = 1,011 \text{ Theile Eisen (Fe).}$$

Durch Multiplication dieser Zahl mit $^9/_7$ ($FeO : Fe = 72 : 56$ oder $9 : 7$) drückt man den Eisengehalt als Oxydul aus:

$$(1,011 \times 9) : 7 = 1,30 \text{ Theile Eisenoxydul (FeO).}$$

b) Bestimmung der Thonerde.

Verrechnet man den Werth des gefundenen Eisens auf Eisenoxyd durch Multipliciren desselben mit $^{10}/_7$ ($Fe_2O_3 : Fe_2 = 160 : 112 = 10 : 7$) und zieht die Menge desselben von dem gefundenen Gesammtgewicht von Eisenoxyd und Thonerde ab, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge der vorhandenen Thonerde.

Es ist kaum nöthig, besonders darauf aufmerksam zu machen, dass man das Filtrat von dem obigen aus Eisenoxyd- und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlage dazu verwenden kann, um darin nach der Seite 103 gegebenen Anleitung Kalk und Magnesia zu bestimmen.

VI. Colorimetrische Bestimmung des Eisens.

Der Gehalt eines natürlichen Wassers an Eisen lässt sich am leichtesten auf colorimetrischem Wege bestimmen. Man führt zu dem Ende die in dem Wasser vorhandenen Eisenverbindungen zunächst sämmtlich in Ferrisalze über, indem man ein bestimmtes Volum des zu prüfenden Wassers nach dem Hinzufügen von wenig Salzsäure und von einigen Körnchen Kaliumchlorat erhitzt, bis der Geruch nach freiem Chlor völlig verschwunden ist. Das dabei verdampfte Wasser wird durch destillirtes Wasser ersetzt.

Vergleicht man nunmehr die Färbungen, welche durch gleiche Mengen einer Lösung von Kaliumferrocyanid oder von Rhodanammonium in einem abgemessenen Volum der so vorbereiteten Wasserprobe und in gleichen Volumen verdünnter Ferrisalzlösungen von verschiedenem, aber bekanntem Gehalt an Eisen hervorgerufen werden, so ergiebt sich aus einer dabei beobachteten Gleichfärbung der Wasserprobe und einer der Versuchsflüssigkeiten unmittelbar der Gehalt des geprüften Wassers an Eisen.

Verschiedene Grade der Färbung lassen sich bei dem colorimetrischen Verfahren nur dann scharf unterscheiden, wenn der Eisengehalt der Wasserproben sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt. Bei der Anwendung von Ferrocyankalium betragen diese 0,1 bis 0,5 Theile Eisen in 100 000 Theilen Wassers, bei Benutzung

von Rhodanammonium 0,05 bis 0,4 Theile Eisen in 100000 Theilen Wassers [1]), fallen also nahezu mit jenen zusammen. Deshalb müssen eisenreichere Wasserproben mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt und eisenärmere soweit concentrirt werden, dass ihr Eisengehalt zwischen die bezeichneten Grenzen fällt. Im Uebrigen ist die Versuchsausführung in beiden Fällen eine analoge.

Ob Ferrocyankalium oder Rhodanammonium anzuwenden sei, richtet sich nach dem subjectiven Unterscheidungsvermögen des Analytikers für Nüancirungen der blauen oder der rothen Färbungen, welches für verschiedene Augen ein verschieden scharfes ist.

Der Einwand [2]), dass bei sehr geringem Eisengehalt die blaue Färbung des gebildeten Berlinerblaues durch die complementär wirkende gelbe Farbe der Ferrocyankaliumlösung aufgehoben werde, ist nach unseren Erfahrungen nicht stichhaltig. Beim Arbeiten mit der von uns vorgeschriebenen, stark verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz ist diese physikalische Nebenwirkung ausgeschlossen, wohl aber tritt, wenn der Eisengehalt unter das von uns als untere Grenze bezeichnete Minimum (0,1 : 100000) sinkt, die Blaufärbung in ihrer ganzen Intensität erst nach längerem Stehen ein, wesshalb jene Grenzen nach Möglichkeit einzuhalten sind.

Ausführung des colorimetrischen Verfahrens.

Der Eisengehalt der natürlichen Wässer ist häufig zu gering, um die directe Ausführung der soeben erwähnten colorimetrischen Probe zu gestatten. Um in allen Fällen zum Ziel zu gelangen, verfährt man daher zweckmässig wie folgt:

200 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm concentrirter, eisenfreier Salzsäure von 1,10 Vol.-Gew. in einer Glas- oder Porcellanschale auf etwa 50 ccm eingedampft. Man darf dann sicher sein, dass die vorhandenen Eisenverbindungen vollständig in Ferrichlorid umgewandelt sind und dass die Flüssigkeit nicht mehr überschüssiges freies Chlor enthält. Die concentrirte Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Je nach dem grösseren oder geringeren, durch Vorproben leicht zu ermittelnden Eisengehalt des betreffenden Wassers wird diese Lösung entweder direct, oder ein aliquoter, mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnter Theil derselben zu der colorimetrischen Probe verwendet.

---

[1]) A. F. Jolles, Colorim. Best. von Eisen etc. Archiv für Hygiene 8, 402 (1888).

[2]) Chem. Centralblatt 1889, 1, 63.

Wenn der Eisengehalt des zu prüfenden Wassers etwas erheblicher ist, empfiehlt es sich, das Eisen immer in einem aliquoten Theile der obigen 100 ccm colorimetrisch zu bestimmen, weil man in diesem Falle leicht Controlversuche anstellen kann.

Man führt die colorimetrische Bestimmung des Eisens aus, indem man unter sonst völlig gleichen Bedingungen die gleiche Intensität der auf Zusatz von Kaliumferrocyanid oder Rhodanammonium eintretenden Färbungen entweder in gleichen Raumtheilen und gleich hohen Schichten einer titrirten Ferrisalzlösung und der vorbereiteten Wasserprobe, oder in verschiedenen Volumen und ungleich hohen Schichten beider Flüssigkeiten ermittelt.

a) Arbeiten mit gleichen Volumen.

Man bringt in einen von vier gleich weiten Cylindern aus farblosem Glase, welche von 100 ccm Wasser genau bis zu gleicher Höhe angefüllt werden und an dieser Stelle mit Marken versehen sind, die auf oben beschriebene Weise vorbereitete, 100 ccm einnehmende Wasserprobe, in den zweiten Cylinder 1 ccm, in den dritten 2 ccm und in den vierten 4 ccm einer Ferrisalzlösung, welche in 1 ccm 0,1 mg Eisen enthält[1]), versetzt die Cylinder 2, 3 und 4 mit je $1/2$ ccm concentrirter Salzsäure und füllt sie mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Man bringt alsdann in jeden der vier Cylinder 1 ccm einer Lösung von Kaliumferrocyanid (1 : 200), welche so verdünnt ist, dass die Färbung derselben die in den vier Cylindern eintretenden Farbreactionen nicht mehr beeinflussen kann. Man beobachtet die bei dem Umrühren mit einem Glasstabe in den vier Cylindern eintretenden Färbungen, indem man, den Cylinder mit der Wasserprobe neben einen der drei anderen Cylinder haltend, bei gleicher Beleuchtung von oben schräg durch die hohen Flüssigkeitsschichten auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Stimmt die Färbung in der Wasserprobe nicht mit der Färbung einer der drei anderen Lösungen überein, ist die Wasserprobe stärker als eine dieser Lösungen, aber schwächer als die Lösung von nächst höherem Eisengehalt gefärbt, so bereitet man sich unter Berücksichtigung dieses Thatbestandes mit Hülfe der oben erwähnten titrirten Ferrisalzlösung eine neue Vergleichsflüssig-

---

[1]) Man stellt diese Lösung her, indem man 0,898 g reinen, durch sorgfältiges Pressen zwischen Filtrirpapier von hygroskopischem Wasser befreiten, hellvioletten Eisenalaun [Kaliumferrisulfat, $Fe(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\ H_2O$] unter Zusatz von wenig Salzsäure in einem Liter destillirten Wassers löst. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,1 mg Eisen.

keit und fährt damit fort, bis die Wasserprobe und eine Vergleichsflüssigkeit genau dieselbe Intensität der Färbung zeigen.

Zieht man Rhodanammonium dem gelben Blutlaugensalz als Reagens vor, so stellt man sich Vergleichsflüssigkeiten her, welche in 100 ccm destillirten Wassers 1/2 bis 4 ccm der Ferrisalzlösung enthalten, und ruft die Reaction unter Zusatz von 1 ccm concentrirter Salzsäure mit 2 bis 3 ccm der Rhodanlösung hervor. Zu berücksichtigen ist, dass hier wie dort die volle Intensität der Färbung bei jedem Versuche immer erst nach einigen Minuten eingetreten ist.

Berechnung: Der dabei direct gefundene Werth wird mit einem etwaigen Verdünnungscoëfficienten multiplicirt und durch die Anzahl „100 ccm Wasser", welche zum Versuche verwandt worden ist, dividirt; es ergeben sich daraus die in 100 000 Theilen des untersuchten Wassers enthaltenen Theile Eisen.

Durch Multiplication der gefundenen Theile Eisen mit 9/7 erfährt man die denselben entsprechenden Theile Eisenoxydul (FeO) und durch Multiplication mit 10/7 die denselben entsprechenden Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Beispiel.

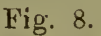
400 ccm Wasser Nr. VIII wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und von 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft. Die concentrirte Flüssigkeit wurde auf 100 ccm aufgefüllt und ein Theil dieser Lösung einer Vorprüfung unterworfen, da man in dem Wasser etwas grössere Mengen von Eisen vermuthete. Es stellte sich dabei heraus, dass 10 ccm der vorbereiteten Wasserprobe von Kaliumferrocyanid stärker gefärbt wurden, als 10 ccm einer Ferrisalzlösung, welche 5 Milliontheile Eisen enthielt. 50 ccm der vorbereiteten Wasserprobe wurden daher mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Mit 1 ccm Kaliumferrocyanidlösung gab diese Flüssigkeit genau dieselbe Färbung, wie 100 ccm einer Vergleichsflüssigkeit, welche 0,37 mg Eisen enthielt.

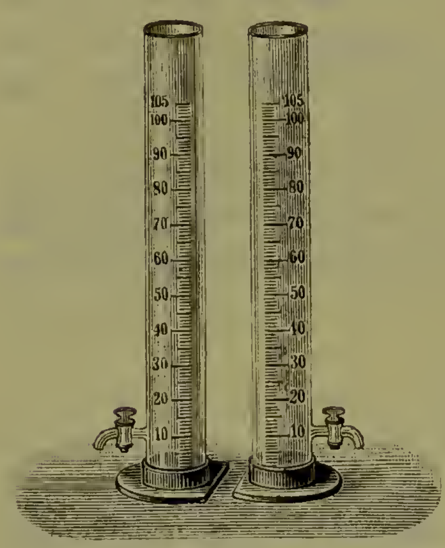
Es befinden sich daher in 100 000 Theilen des Wassers Nr. VIII. $\frac{0,37 \times 2}{4} = 0,185$ Theile Eisen, entsprechend $0,185 \times 9/7 = 0,24$ Theilen Eisenoxydul (FeO), oder $0,185 \times 10/7 = 0,26$ Theilen Eisenoxyd (Fe_2O_3).

b) Arbeiten mit ungleichen Volumen.

Wenn man zwei stark verdünnte Ferrisalzlösungen, deren Eisengehalt verschieden ist, aber zwischen die oben bezeichneten Grenzen fällt, mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumferrocyanid versetzt und mit den gefärbten Flüssigkeiten zwei Glascylinder von genau gleicher Weite bis zu derselben Höhe anfüllt,

so zeigen, wie nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres verständlich ist, die beiden gleich hohen Flüssigkeitssäulen eine verschiedene Intensität der Färbung. Giesst man alsdann von der stärker gefärbten Lösung aus, bis die beiden nunmehr verschieden hohen Flüssigkeitssäulen, wenn man bei gleichartiger Beleuchtung durch dieselben auf ein untergelegtes weisses Stück Papier blickt, denselben Grad der Färbung zeigen, so sind in den beiden ungleichen Flüssigkeitsvolumen genau dieselben Mengen Eisen enthalten. Wenn man zu diesem Versuche zwei calibrirte Glascylinder benutzt, und der Eisengehalt der einen Ferrisalzlösung bekannt ist, so ergiebt sich daraus unmittelbar auch der Eisengehalt der zweiten Lösung.


Fig. 8.



Andere Substanzen, deren Lösungen durch bestimmte Reagentien charakteristisch gefärbt werden, verhalten sich ebenso wie Ferrisalzlösungen. O. Hehner[1]) hat zuerst vorgeschlagen, die colorimetrische Bestimmung derartiger Substanzen nach dem soeben erläuterten Princip auszuführen. Unerlässliche Bedingung dabei ist jedoch, dass die in Anwendung zu bringenden Reagentien in mehr oder weniger stark verdünnten Lösungen der colorimetrisch zu bestimmenden Verbindungen Farberscheinungen hervorrufen, welche sich ausschliesslich durch verschiedene Grade, nicht aber durch verschiedene Nüancen der Färbung von einander unterscheiden.

Die zu colorimetrischen Bestimmungen in ungleichen Flüssigkeitsvolumen erforderlichen beiden Glascylinder construirt man zweckmässig wie folgt:

Zwei regelmässige Glascylinder von genau gleichem Durchmesser werden bis zu 105 ccm calibrirt, und die Zahlen 10, 20, 30 u. s. f., wie dies aus der beigedruckten Skizze ersichtlich ist, fortschreitend von unten nach oben aufgetragen. Auf den beiden Cylindern befinden sich zwei einander entsprechende Theilstriche, z. B. die Theilstriche 60 genau in gleichen Abständen von den Böden. Jeder der beiden Cylinder ist in geringer Entfernung von dem Boden mit einem Abflusshahn versehen. Die Cylinder passen in Fussgestelle aus vernickeltem Blech, die so eingerichtet sind,

---

[1]) Chemical News 23, 184 (1876).

dass die Cylinder je nach Bedarf leicht herausgenommen bezw. eingesetzt werden können.

Will man mit Hülfe dieser Cylinder das Eisen colorimetrisch bestimmen, so bringt man in den einen derselben, je nach dem durch Vorprüfung ermittelten grösseren oder geringeren Eisengehalt der vorbereiteten Wasserprobe, 1 bis 5 ccm der titrirten, oben erwähnten Ferrisalzlösung, sowie $^1/_2$ ccm concentrirte Salzsäure und füllt mit destillirtem Wasser bis zu 100 ccm auf. Den zweiten Cylinder füllt man bis zum Theilstrich 100 mit der vorbereiteten Wasserprobe. Man lässt darauf in jeden der beiden Cylinder 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung (bezw. Rhodanammonlösung) fliessen, rührt um, nimmt die beiden Cylinder aus den Fussgestellen, ergreift sie mit Daumen und Zeigefinger der linken Hand, sieht bei gleichartiger Belichtung durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf eine darunter befindliche weisse Fläche und lässt von der stärker gefärbten Lösung ausfliessen, bis die nunmehr verschieden hohen Flüssigkeitssäulen genau gleich intensiv gefärbt erscheinen. Aus dem dabei zurückbleibenden Volum der titrirten Ferrisalzlösung ergiebt sich, wie schon bemerkt, der Eisengehalt des geprüften Wassers.

Beispiele.

1) 200 ccm Wasser Nr. VIII wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Andererseits wurden 5 ccm der titrirten Ferrisalzlösung mit $^1/_2$ ccm Salzsäure versetzt und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die in beiden Lösungen auf Zusatz von je 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung eintretenden Färbungen wurden mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die beiden Flüssigkeitssäulen dieselbe Intensität der Färbung zeigten, nachdem man die Ferrisalzlösung von bekanntem Eisengehalt bis auf 75 ccm hatte ausfliessen lassen. In 101 ccm dieser Lösung sind 5 ccm der titrirten Ferrisalzlösung oder 0,5 mg Eisen enthalten. In 75 ccm befinden sich daher:

$$101 : 0{,}5 = 75 : x = 0{,}371 \text{ mg}$$

Eisen, welche mithin auch in der zum Versuche angewandten Wasserprobe vorhanden sind. Da diese durch Eindampfen von 200 ccm des ursprünglichen Wassers Nr. VIII gewonnen worden ist, so enthalten 100000 Theile dieses Wassers $\frac{0{,}371}{2} = 0{,}185$ Theile Eisen, entsprechend $0{,}185 \times {}^9/_7 = 0{,}24$ Theile Eisenoxydul (FeO), oder $0{,}185 \times {}^{10}/_7 = 0{,}26$ Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Dieselben Werthe sind in diesem Wasser bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens unter Anwendung gleicher Flüssigkeitsvolume gefunden worden.

2) 500 ccm Wasser Nr. IX wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft, wonach man die eingedampfte Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnte. Andererseits wurden 3 ccm der titrirten Ferrisalzlösung mit $^1/_2$ ccm Salzsäure

versetzt und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die in beiden Lösungen auf Zusatz von je 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung eintretenden Färbungen wurden mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die beiden Flüssigkeitssäulen denselben Grad der Färbung zeigten, nachdem man die Wasserprobe bis auf 61 ccm hatte ausfliessen lassen. In den diesen 61 ccm der Wasserprobe entsprechenden 101 ccm der Vergleichsflüssigkeit sind 3 ccm der titrirten Ferrisalzlösung oder 0,3 mg Eisen enthalten. In der zum Versuche angewandten Wasserprobe befinden sich daher:

$$61 : 0{,}3 = 101 : x = 0{,}497 \text{ mg Eisen.}$$

Da die Wasserprobe durch Eindampfen von 500 ccm des ursprünglichen Wassers erhalten worden ist, so finden sich in 100 000 Theilen desselben $\frac{0{,}497}{5} = 0{,}099$ Theile Eisen, entsprechend $0{,}099 \times {}^{9}/_{7} = 0{,}127$ Theile Eisenoxydul (FeO), oder $0{,}099 \times {}^{10}/_{7} = 0{,}141$ Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

VII. Härtebestimmungen.

Die Härte der natürlichen Wässer ist, wie früher erläutert wurde, durch Calciumsalze oder durch Calcium- und Magnesiumsalze bedingt. Der Härtegrad eines Wassers richtet sich nach dem Gehalt desselben an diesen Salzen. Die Menge der letzteren lässt sich auf später beschriebenen Wegen durch die gesonderten Bestimmungen des Kalkes und der Magnesia ermitteln. Die Ausführung dieser Bestimmungen, so leicht sie ist, erfordert immerhin einige Zeit; es war daher ein glücklicher Gedanke von Clark, die gleichartig zersetzende Einwirkung, welche die neutralen Salze sowohl des Calciums als auch des Magnesiums (ebenso die Salze des Baryums und Strontiums) auf Seifelösung ausüben, für die Härtebestimmung des Wassers zu verwerthen.

Da äquivalente Mengen der neutralen Erdalkalimetall- und Magnesiumsalze genau gleiche Quantitäten derselben Seifelösung zersetzen, so ist in der Einwirkung einer bestimmten Menge eines dieser Salze auf titrirte Seifelösung ein geeigneter Ausdruck gewonnen, welcher den Härtebestimmungen als Maassstab zu Grunde gelegt werden darf.

Die sich auf dieses Verhalten gründenden Methoden, deren es mehrere giebt, können daher nicht zur Feststellung der in irgend einem Wasser enthaltenen absoluten Gewichtsmengen von Calcium- und Magnesiumsalzen dienen, sondern es wird dadurch nur diejenige Menge eines Oxydes oder Salzes dieser Metalle ermittelt, welche in der Wirkung auf Seifelösung der Gesammtmenge der vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze äquivalent ist.

Es ist in Deutschland Brauch, die Einheiten von Kalk (Calciumoxyd) in 100000 Theilen Wasser Härtegrade zu nennen. Für

vorhandene Magnesiumverbindungen kommt hierbei die äquivalente Menge Kalk in Rechnung.

Dieses Uebereinkommen ist zweckmässig, weil Magnesium gegen Calcium in den Verbindungen beider Elemente, welche sich in den natürlichen Wässern finden, fast immer bedeutend zurücktritt und weil man die Atomgruppe Kalk gemeinsam in den verschiedenen, hier in Betracht kommenden Calciumsalzen: Carbonaten, Sulfaten und Nitraten, mit alleiniger Ausnahme des Calciumchlorids, annehmen kann.

Finden wir also z. B., dass ein Wasser 20 Härtegrade zeigt, so sagen wir uns, dass es in 100 000 Theilen 20 Theile Kalk (vielleicht auch, wenigstens theilweise, äquivalente Mengen von Magnesia) an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalte.

In Frankreich versteht man unter Härtegraden Einheiten Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser. Diese französischen Härtegrade kommen bei einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren in Anwendung; man kann dieselben durch Multiplication mit 0,56 leicht auf deutsche Härtegrade reduciren.

Durch Kochen wird die grösste Menge der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums als Carbonate gefällt, es bleiben dagegen die Sulfate, Nitrate und Chloride der genannten Metalle gelöst.

Man nennt die Härte, welche ungekochtes Wasser zeigt, seine Gesammthärte, die Härte des gekochten, durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wassers die bleibende oder permanente Härte, den Unterschied zwischen beiden die vorübergehende oder temporäre Härte. Letztere entspricht annähernd den ursprünglich gelösten Bicarbonaten des Calciums und eventuell des Magnesiums.

Alle Methoden, durch welche die Härte mit Hülfe von Seifelösung bestimmt wird, beruhen der Hauptsache nach auf demselben, bereits kurz erwähnten, Principe, nämlich der Umsetzung des fettsauren Kaliums der Seife mit den gelösten neutralen Salzen der Erdalkalimetalle und des Magnesiums, wobei sich die genannten Metalle in Verbindung mit Fettsäure ausscheiden und lösliche Kaliumsalze der früher mit ihnen vereinigten Säuren resultiren. Sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seifelösung in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht durch Schütteln ein Schaum, welcher längere Zeit nicht verschwindet; es ist dies das Zeichen des beendigten Versuches.

Die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums wirken insofern verschieden auf Seifelösung ein, als dadurch neutrale

Baryumsalze früher und in kürzerer Zeit als Calciumsalze, diese früher und schneller als Magnesiumsalze gefällt werden. Wenn letztere bei der Härtebestimmung in etwas grösserer Menge zugegen sind, so bilden sich leicht Krusten und Häutchen, welche die weitere und vollständige Zersetzung der noch vorhandenen Magnesiumverbindungen durch die Seife beeinträchtigen.

Dieser Uebelstand lässt sich nur durch Arbeiten mit verdünnten Lösungen einigermaassen vermeiden.

Auch das abweichende Verhalten der Seife gegen neutrale Baryumsalze verdient Beachtung, weil man, wo immer dies angeht, an Stelle der nicht direct wägbaren Nitrate oder Chloride des Calciums die entsprechenden Baryumsalze, welche durch eine grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind, zum Einstellen der erforderlichen Normalflüssigkeiten benutzt. In einem späteren Capitel werden wir hierauf zurückkommen.

Es haben sich im Laufe der Zeit wesentlich drei verschiedene Härtebestimmungen mittelst Seifelösung herausgebildet; es sind dies: die ältere, ursprünglich von Clark[1]) angegebene Methode, welche später mehrfach, aber unwesentlich, modificirt worden ist; die Methode von Boutron und Boudet[2]) und das Verfahren von Wilson[3]).

Alle drei erfordern das strenge Innehalten bestimmter Volumverhältnisse in Bezug auf das für die Untersuchung zu verwendende Wasserquantum, insofern es bei keiner dieser Methoden gleichgültig ist, ob man unter sonst unveränderten Bedingungen in 10, 50 oder 100 ccm Wasser etc. die Härte bestimmt; alle drei ermöglichen die Härtebestimmung nur innerhalb bestimmter Grenzen und machen bei einem harten Wasser die Verdünnung desselben mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum (Normalvolum) nothwendig.

Die drei häufig angewandten Methoden, welche sich besonders durch die verschiedenen Bedingungen unterscheiden, unter denen sie ausgeführt werden, sollen nach einander erläutert werden.

---

[1]) Repertory of Patent Inventions 1841. Jahresber. f. Chem. 1850, S. 608.

[2]) Chem. Centralblatt 1855, S. 343. Hydrotimétrie par Boutron et Boudet, Libr. Masson, Paris.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie 119, 318.

1. Methode von Clark,
nach Faisst und Knauss.

1 Härtegrad = 1 Theil Kalk (CaO) in 100 000 Theilen Wasser.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Bei diesem Verfahren bedient man sich einer titrirten Seifelösung, von welcher genau 45 ccm zur Sättigung von 12 mg Kalk in 100 ccm Wasser erforderlich sind, also 12 Härtegrade anzeigen.

Bei der Ausführung eines Versuches misst man 100 ccm Wasser mit einer Pipette ab und bringt sie in ein wohl gereinigtes, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas von 200 ccm Inhalt. An diesem Glase ist eine Marke befindlich, bis wohin dasselbe 100 ccm fasst. Ist die Härte des Wassers grösser als 12°, was von vornherein von vielen Brunnenwässern anzunehmen ist, so werden bei dem ersten Versuche nur 10 ccm desselben abgemessen und in dem Stöpselglase bis 100 ccm, d. i. bis zur Marke, mit destillirtem Wasser verdünnt. Man lässt darauf so lange von der titrirten Seifelösung aus einer Bürette hinzulaufen, bis nach kräftigem Schütteln ein dichter, zarter Schaum entsteht, welcher sich, ohne wieder zusammenzusinken, mindestens fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Anfangs lässt man die Seifelösung zwischen jedesmaligem Schütteln reichlicher auf einmal zufliessen, gegen Ende jedesmal nur etwa 0,5 bis 1 ccm, zuletzt tropfenweise, bis ein geringer Ueberschuss derselben sich durch Schaumbildung zu erkennen giebt. Das Schütteln muss immer auf dieselbe Weise geschehen; es ist am besten, von oben nach unten zu schütteln, wobei der Stöpsel und Hals des Glases mit der rechten, der Boden mit der linken Hand gefasst wird.

Zu einem zweiten Versuche verwendet man dieselbe Menge Wasser, oder, wenn zu dem verdünnten Wasser (10:100) nur wenig Seifelösung verbraucht worden war, entsprechend mehr, 25 oder 50 ccm, so dass die jetzt im Voraus annähernd zu berechnende Menge Seifelösung 45 ccm nie übersteigt.

Die beim ersten Versuche gebrauchte Menge (resp. die berechnete) lässt man nun in der Weise zufliessen, dass man nach Zusatz von je 5 bis 5 ccm kräftig schüttelt. Nachdem man sich so dem bekannten Sättigungspunkte bis auf 1 bis 2 ccm genähert hat, wird

der Versuch zu Ende geführt, indem man durch ferneren Zusatz von je einigen Tropfen schüttelt.

Sobald man im Titriren mit Seifelösung ein wenig Uebung erlangt hat, erkennt man den erforderlichen Verdünnungsgrad unschwer aus einem Vorversuche: Man versetzt circa 20 ccm Wasser in einem Reagirglase mit etwa 6 ccm Seifelösung und beobachtet nach dem Umschütteln die dadurch hervorgerufene Fällung. Erscheint die Flüssigkeit nur opalisirend, so können direct 100 ccm des betreffenden Wassers für den Versuch angewandt werden, ist dagegen ein starker Niederschlag entstanden oder befindet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schaumige Haut (Anwesenheit von Magnesiumverbindungen), so ist eine bedeutende Verdünnung unumgänglich nothwendig. Zwischen diesen beiden Extremen muss die Erfahrung entscheiden.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern Seifelösung ersieht man mit Hülfe der nachfolgenden Tabelle den entsprechenden Härtegrad, welcher im Falle vorheriger Verdünnung mit den Verdünnungscoëfficienten multiplicirt wird. Hatte man nur 10 oder 25 ccm Wasser (zu 100 ccm verdünnt) zu einem Versuche angewandt, so ist der gefundene Härtegrad also mit 10 resp. 4 zu multipliciren.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung angiebt.

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrade
3,4 ccm	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,25 Härtegrade.	
11.3 ccm	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,26 Härtegrade.	
22,6 ccm	5,5
24,4 „	6,0

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrade
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0

Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,277 Härtegrade.

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrade
33,3 ccm	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0

Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,294 Härtegrade.

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrade
43,4 ccm	11,5
45,0 „	12,0

Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,31 Härtegrade.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass der Verbrauch an Seifelösung nicht genau in demselben Verhältnisse steigt, wie die Härte zunimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht in der vorübergehenden Bildung löslicher Doppelverbindungen zu suchen, welche im Anfang bei dem Zusammentreffen des fettsauren Kaliums und der Erdalkalimetallsalze in sehr verdünnter Lösung entstehen. Es kann dadurch die Bindung eines Ueberschusses von Seifelösung veranlasst und letztere so der Fähigkeit, beim Schütteln Schaum zu bilden, beraubt werden. Die in einem Wasser von höheren Härtegraden durch die Zersetzung der Erdalkalimetallsalze mittelst Seifelösung in grösserer Menge entstehenden Alkalimetallsalze (Carbonate, Sulfate, Chloride) scheinen die Bildung derartiger Doppelverbindungen zu beeinträchtigen und schliesslich zu verhindern.

Die Thatsache, dass sehr verdünnte, neutrale Kalksalzlösungen, mit Seife versetzt, die Schaumbildung der letzteren verhindern, ohne damit sogleich einen Niederschlag zu geben, steht mit dieser Erklärungsweise im Einklang.

Der Gebrauch der Tabelle ist einfach. Finden sich die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung in der Tabelle verzeichnet, so liest man die dadurch angezeigten Härtegrade direct ab. Im anderen Falle sucht man die der gefundenen (Cubikcentimeter Seifelösung) zunächst stehende Zahl in der Tabelle links auf und notirt den entsprechenden Härtegrad. Die Differenz zwischen der Zahl der Tabelle und der gefundenen multiplicirt man mit den zunächst darunter angegebenen Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 ccm Seifelösung entsprechen. Darauf

subtrahirt oder addirt man das so erhaltene Product von oder zu den zuerst notirten Härtegraden, je nachdem die gefundene Zahl von einer Tabellenzahl oder eine Tabellenzahl von der gefundenen abgezogen worden war.

Z. B. 1) Sind 31,6 ccm Seifelösung verbraucht worden, so ist die Härte nach der Tabelle = 8,0 Härtegraden.

2) Sind dagegen nur 31 ccm Seifelösung verbraucht worden, so findet man die Härte, indem man von der nächst höheren Zahl in der Tabelle (d. i. 31,6) die gefundene Zahl 31 abzieht, die Differenz von 0,6 · mit 0,277 multiplicirt und das Product 0,17 von der Zahl der den 31,6 ccm Seifelösung entsprechenden Härtegrade (8) subtrahirt; das macht 7,83 Härtegrade.

Zu derselben Zahl gelangt man, wenn man zuerst die Härtegrade notirt, welche mit der zunächst niederen Zahl der Tabelle correspondiren. Man hat in diesem Falle 29,8 ccm Seifelösung gleich 7,5 Härtegraden. Die Differenz zwischen 31 und 29,8 ccm beträgt 1,2 ccm, diese, mit 0,277 multiplicirt, ergeben 0,33 Härtegrade. Addirt man dieses Product zu 7,5, so erhält man ebenfalls 7,83 Härtegrade.

Beispiele.

1) 20 ccm Wasser Nr. 1, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 36,2 ccm Seifelösung = 9,35 Härtegraden:

(36,7 ccm = 9,5^0 . Dffrz. 0,5 × 0,294 = 0,15 . 9,5 − 0,15 = 9,35^0).

Die Gesammthärte des Wassers entspricht daher:

9,35 × 5 = 46,75 Härtegraden.

2) 100 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 25,0 ccm Seifelösung = 6,17 Härtegraden:

(24,4 ccm = 6,0^0 . Dffrz. 0,6 × 0,277 = 0,17 . 6,0 + 0,17 = 6,17^0).

Die Gesammthärte beträgt also:

6,17 Härtegrade.

Die Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte.

Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 ccm Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300 ccm- resp. 500 ccm-Flasche und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maassflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes, faltiges Filter in ein trockenes Glas.

In 100 ccm des filtrirten Wassers (resp. in 50 ccm mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt) wird die Härte auf die oben angegebene Weise bestimmt.

Beispiele.

1) 50 ccm Wasser Nr. I, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 41,0 ccm Seifelösung = 10,76 Härtegraden:

(41,8 ccm = $11,0^0$. Dffrz. 0,8 × 0,294 = 0,24 . 11,0 — 0,24 = $10,76^0$).

Die bleibende Härte des Wassers entspricht also:

10,76 × 2 = 21,52 Härtegraden.

2) 100 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 9,0 ccm Seifelösung = 1,9 Härtegraden:

(9,4 ccm = $2,0^0$. Dffrz. 0,4 × 0,25 = 0,1 . 2,0 — 0,1 = $1,9^0$).

Die bleibende Härte beträgt danach:

1,9 Härtegrade.

2. Methode von Boutron und Boudet.

1 Härtegrad = 1 Theil Calciumcarbonat ($CaCO_3$) in 100000 Theilen Wasser.

Dieses Verfahren unterscheidet sich dadurch von dem vorhergehenden, dass dabei die Unregelmässigkeiten in der Umsetzung der Seifelösung insoweit vermieden werden, dass man sie, ohne einen grossen Fehler zu begehen, vernachlässigen darf. Man bedarf daher bei dieser Methode keiner Tabelle.

Die Anwendung einer concentrirteren Seifelösung und eines Normalvolums von nur 40 ccm Wasser ermöglichen die Veränderung der Reaction in diesem Sinne.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

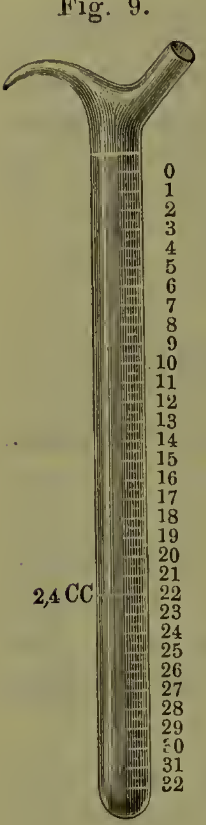
Man misst mit einer Pipette 40 ccm des zu prüfenden Wassers ab und lässt dieselben in ein cylindrisches, mit Stöpsel versehenes Glasgefäss von etwa 60 bis 80 ccm Inhalt fliessen; dasselbe ist für 40 ccm mit einer Marke versehen. Von einem Wasser, dessen Härte 30 französische, also 16,8 deutsche Härtegrade übersteigt, wendet man nur 10 bis 20 ccm an, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und multiplicirt das erhaltene Resultat mit dem Verdünnungscoëfficienten.

Zur Aufnahme der Seifelösung, deren Bereitung später beschrieben ist, dient eine enge Tropfbürette von umstehend abgezeichneter Form (Fig. 9 a. f. S.); dieselbe hat den Namen Hydrotimeter erhalten.

Der Raum, welchen 2,4 ccm darin einnehmen, ist in 23 gleiche Theile, sogenannte Grade, getheilt; diese Graduirung hat man bis zu 32° nach unten fortgesetzt. Um ein genaueres Ablesen zu ermöglichen, bringt man auch wohl eine Theilung in halbe Grade an.

Die Seifelösung ist so titrirt, dass davon genau 23 Grade genügen, um 8,8 mg durch Kohlensäure in Lösung gehaltenes Calciumcarbonat oder eine diesem äquivalente Menge eines anderen neutralen Erdalkalimetallsalzes in 40 ccm wässeriger Lösung zu zersetzen und darin zugleich den erforderlichen Schaum hervorzurufen. Für die Schaumbildung in 40 ccm reinen, destillirten Wassers ist ein Grad Seifelösung nothwendig, welcher, als an der Zersetzung nicht theilnehmend und nur für die Bezeichnung der Endreaction dienend, bei jedem Versuche in Abzug zu bringen ist. Um das Ablesen zu erleichtern, verrückt man daher den Nullpunkt der auf der Bürette verzeichneten Theilung um einen Grad nach unten, hat jedoch, wie dies selbstverständlich ist, die Seifelösung für jede Titration bis zu dem Kreisstriche über Null aufzufüllen.

Fig. 9.



Sind aber in 40 ccm Wasser 8,8 mg Calciumcarbonat gelöst, so enthalten 100 ccm desselben Wassers $8,8 \times 2,5 = 22$ mg dieses Salzes, d. h. 22 Grade Seifelösung zeigen 22 mg Calciumcarbonat in 100 ccm oder 100 g Wasser an. Ein Grad Seifelösung ist also, die Umsetzung als vollständig regelmässig angenommen, gleich einem Theil Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser oder gleich einem französischen Härtegrade.

Die Seifelösuug bringt man am besten mit Hülfe einer Pipette durch die grössere Oeffnung in die Tropfbürette, welche man damit genau bis zum Kreisstriche über Null füllt.

Bei der Ausführung einer Bestimmung ergreift man die Tropfbürette mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, den Zeigefinger verwendet man zum Verschliessen der grösseren Oeffnung. Ein vorsichtiges Berühren der Bürette ist nothwendig, um die Ausdehnung derselben durch die Wärme der Hand zu verhüten. Durch ein geeignetes Neigen der Bürette, wobei man den Zeigefinger ein wenig von der weiteren Oeffnung entfernt, lässt man einen Theil der Seifelösung durch die enge Oeffnung in das cylindrische Stöpselglas, in welchem sich das zu prüfende Wasser befindet, fliessen. Man erfasst darauf das Glas mit der linken Hand, den Daumen auf dem Stöpsel, und schüttelt es kräftig von oben

nach unten. Anfangs setzt man die Seifelösung nach jedesmaligem Schütteln in grösserer Menge, zuletzt tropfenweise hinzu, bis der dadurch entstehende Schaum nicht mehr verschwindet und sich etwa fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Darauf bringt man die Tropfbürette in genau verticale Lage, saugt einen sich etwa in der engen Oeffnung noch befindenden Tropfen vorsichtig zurück und liest die verbrauchten Grade Seifelösung ab, nachdem die Flüssigkeit vollständig herabgeflossen ist, der Stand derselben sich also innerhalb der Bürette nicht mehr ändert.

Beispiele.

1) 10 ccm Wasser Nr. I, mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt, gebrauchten 21° Seifelösung.

Die Gesammthärte des Wassers entspricht also:

$21 \times 4 = 84,0$ franz. Härtegraden

oder $84,0 \times 0,56 = 47,0$ deutschen Härtegraden.

2) 40 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 12,4° Seifelösung.

Die Gesammthärte beträgt also:

12,4 franz. Härtegrade

oder $12,4 \times 0,56 = 6,9$ deutsche Härtegrade.

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Diese bestimmt man in dem ausgekochten und filtrirten Wasser auf dieselbe Weise. Man verwendet entweder eine Probe von 40 ccm oder von 20 ccm, mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt.

Beispiele.

1) 20 ccm Wasser Nr. I gebrauchten 19,6° Seifelösung.

Die bleibende Härte entspricht also:

$19,6 \times 2 = 39,2$ franz. Härtegraden

oder $39,2 \times 0,56 = 21,9$ deutschen Härtegraden.

2) 40 ccm Wasser Nr. II gebrauchten 4,2° Seifelösung.

Die bleibende Härte beträgt also:

4,2 franz. Härtegrade

oder $4,2 \times 0,56 = 2,35$ deutsche Härtegrade.

3. Methode von Wilson.

1 Härtegrad = 1 Theil Kalk (CaO) in 100000 Theilen Wasser.

Bei diesem Verfahren wird die Regelmässigkeit bei der Umsetzung zwischen Seifelösung und Erdalkalimetallsalzen durch Hin-

zufügen einer gesättigten Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) zu dem für die Untersuchung zu verwendenden Wasser bewirkt und dadurch ebenfalls der Gebrauch einer Tabelle vermieden.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Die Seifelösung wird zweckmässig so titrirt, dass genau 36 ccm zur Fällung von 12 mg Kalk, welche in 100 ccm Wasser als neutrales Salz gelöst sind, genügen; 3 ccm Seifelösung entsprechen dann einem deutschen Härtegrade.

Für die Schaumbildung ist in dem mit Natriumcarbonat versetzten Wasser nur ein sehr geringer Ueberschuss von Seifelösung erforderlich, der dadurch veranlasste Fehler kommt nicht in Betracht.

Als Normalvolum wendet man 100 ccm Wasser an, zu denen man 4 ccm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung fügt. Ist die Härte eines Wassers grösser als 12 Härtegrade, so muss vorher eine entsprechende Verdünnung von 10, 20 oder 50 ccm mit destillirtem Wasser auf 100 ccm eintreten.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht sonst genau in derselben Weise, wie dies früher für die Methode von Clark beschrieben worden ist. Die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung, durch 3 dividirt, ergeben direct die entsprechenden Härtegrade.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. II, mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 18,6 ccm Seifelösung; die Gesammthärte des Wassers entspricht also:

$$\frac{18,6}{3} = 6,2 \text{ Härtegraden.}$$

2) 20 ccm Wasser Nr. V, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 29,6 ccm Seifelösung; die Gesammthärte beträgt also:

$$\frac{29,6 \times 5}{3} = 49,33 \text{ Härtegrade.}$$

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Dieselbe geschieht in dem ausgekochten und filtrirten Wasser, nachdem es wieder auf das ursprüngliche Volum mit destillirtem Wasser gebracht worden ist, auf genau die gleiche Weise, wie die Bestimmung der Gesammthärte.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. II, mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 6 ccm Seifelösung; die bleibende Härte beträgt also:

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ Härtegrade.}$$

2) 50 ccm Wasser Nr. V, mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 27,3 ccm Seifelösung; die bleibende Härte entspricht also:

$$\frac{27{,}3 \times 2}{3} = 18{,}2 \text{ Härtegraden.}$$

Bemerkungen zu den Methoden der Härtebestimmung.

Die im Vorstehenden beschriebenen Methoden der Härtebestimmung sind bei im Allgemeinen grosser Genauigkeit doch mit einigen Uebelständen behaftet, welche erörtert werden sollen, da dieselben bei den drei verschiedenen Verfahren in ungleicher Weise hervortreten.

Die Unregelmässigkeiten bei der Umsetzung der Seife mit den die Härte des Wassers bedingenden Salzen, die ungleich energische Zersetzung des fettsauren Kaliums durch die Salze der verschiedenen Erdalkalimetalle und des Magnesiums, besonders das eigenthümliche Verhalten der Seife gegen Verbindungen des letzteren, und die zersetzende Einwirkung, welche auch freie Kohlensäure auf Seife ausübt, gehören hierher.

Die Clark'sche Methode trägt den Unregelmässigkeiten in der Zersetzung der Seifelösung durch Aufstellung einer Tabelle, für welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung experimentell ermittelt sind, Rechnung; der nachtheilige Einfluss von vorhandenen Magnesiumverbindungen lässt sich durch Arbeiten mit möglichst verdünntem Normalvolum einigermaassen vermeiden; die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure bleibt dagegen unberücksichtigt, der dadurch hervorgerufene Fehler ist meist sehr gering.

Neugebauer[1]) hat für die Härtebestimmung magnesiahaltiger Wässer eine neue Härtescala aufgestellt auf Grund empirischer Versuche mittelst einer Normallösung, welche aus 8 Theilen einer 12gradigen Gypslösung und 2 Theilen einer 12gradigen Magnesiumsulfatlösung besteht. Für die Titration benutzt er eine Bürette mit doppelter Scalentheilung, welche die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung in deutsche Härtegrade übersetzt. Das vom Verfasser gewählte Verhältniss zwischen

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 29, 399.

Kalk und Magnesia von 4 : 1 ist aber ein ganz willkürliches; der störende Einfluss von Magnesiumsalzen wird daher nur in den Wässern erfolgreich beseitigt, wo zufällig jene Verhältnisse wenigstens annähernd zutreffen.

Die beiden Methoden von Boutron und Boudet und von Wilson sind Abänderungen dieses ältesten, von Clark stammenend Verfahrens, durch welche im Wesentlichen nur eine Beseitigung des ersten der oben angeführten Uebelstände angestrebt wird.

Boutron und Boudet haben die Unregelmässigkeiten bei der Zersetzung der Seifelösung, wenn auch nicht vollständig beseitigt, so doch auf ein zu vernachlässigendes Minimum beschränkt; aber die Anwendung einer concentrirten Seifelösung, welche bei ihrem Verfahren nothwendig wird, kann natürlich nicht zu ebenso genauen Resultaten führen, wie man sie bei Benutzung einer verdünnteren Maassflüssigkeit erhalten wird; denn ein geringes Zuviel, das zuweilen kaum zu vermeiden ist, wird im ersteren Falle einen grösseren Fehler als im letzteren zur Folge haben.

Die Einführung eines besonderen Messinstrumentes mit eigenartiger Graduirung, wodurch diesem Nachtheile einigermaassen begegnet werden soll, ist mindestens eine Unbequemlichkeit und kann die allgemeine Anwendung des Verfahrens nur erschweren.

Grössere Mengen vorhandener Magnesiumverbindungen machen auch hier eine starke Verdünnung des Normalvolums nothwendig, ein leicht gemachter Beobachtungsfehler wird in diesem Falle, wie bei jedem sehr harten Wasser, bedeutend multiplicirt; die freie Kohlensäure stört ebenso wie bei der Clark'schen Methode. Die mit Hülfe dieses Verfahrens erhaltenen Zahlen sind meist etwas zu hoch.

Wilson hat durch den Zusatz von Natriumcarbonatlösung eine vollständige Regelmässigkeit der Zersetzungsreaction erzielt und hebt dadurch zugleich die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure auf; aber wenn Magnesiumsalze in dem zu prüfenden Wasser zugegen sind, lässt sich die Endreaction bei dieser Methode nur schwierig erkennen.

Der nach vollständiger Ausfällung der Calciumsalze trotz noch vorhandener Magnesiumverbindungen hierbei sofort erscheinende Schaum verschwindet, namentlich gegen Ende der Reaction, so langsam, dass man zweifelhaft sein kann, ob man mit dem Zusatz der Seifelösung fortfahren soll, oder nicht.

Man findet daher die Härte eines Wassers, in welchem ausser Calciumsalzen verhältnissmässig grössere Mengen von Magnesiumverbindungen vorkommen, leicht zu niedrig.

Dies erhellt aus den folgenden Versuchen:

Es wurden drei Lösungen von bestimmten, weiter unten angegebenen Härtegraden bereitet; die Härte war im ersten Falle allein durch Magnesium-, in den beiden anderen Fällen durch Calcium- und Magnesiumverbindungen veranlasst. Diese Lösungen dienten zu einer vergleichenden Prüfung der drei Methoden; es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Lösung	Härte, veranlasst durch Kalk		Härte, veranlasst durch Magnesia		Gesammte künstliche Härte	Bestimmung n. Clark,	n. Boutron u. Boudet	n. Wilson
Nr. I.	—	+	20,0°	=	20,0°	19,75°	21,28°	18,33°
„ II.	4,5°	+	2,0°	=	6,5°	6,45°	6,86°	5,66°
„ III.	9,0°	+	3,0°	=	12,0°	11,88°	12,45°	10,80°

Bei den Bestimmungen nach Wilson verschwand der Schaum nach längerer Zeit (15 bis 20 Minuten) allerdings nochmals, ohne durch Schütteln wieder zu erscheinen, ein neuer Zusatz von Seifelösung war dazu erforderlich; diese Verzögerung der Endreaction macht aber sichere Bestimmungen unmöglich.

Da die letzten beiden Methoden demnach nur einseitige Verbesserungen sind, welche sogar neue, früher ganz oder theilweise vermiedene Uebelstände einführen, so sind sie nicht geeignet, das ältere Verfahren von Clark zu verdrängen; dieses übertrifft sie vielmehr im Allgemeinen in Bezug auf Genauigkeit und ist daher noch immer der weitgehendsten Anwendung fähig.

Allerdings geben die drei Methoden bei der Untersuchung von natürlichen Wässern, deren Gehalt an Magnesiumverbindungen gegen die darin vorkommenden Mengen von Calciumsalzen meist erheblich zurücktritt, gewöhnlich nur wenig von einander abweichende Resultate; dies ist z. B. aus der folgenden Zusammenstellung bezüglicher analytischer Daten ersichtlich.

	Gesammthärte nach Clark	Gesammthärte nach Boutron u. Boudet	Gesammthärte nach Wilson
Wasser Nr. I. . . .	46,75°	47,00°	—
„ „ II. . . .	6,16°	6,90°	6,20°
„ „ V. . . .	49,40°	50,40°	49,33°
„ „ VI. . . .	31,56°	32,70°	31,60°
	Bleibende Härte		
Wasser Nr. I. . . .	21,52°	21,90°	—
„ „ II. . . .	1,90°	2,40°	2,00°

Auch lässt sich nicht verkennen, dass das Verfahren von Boutron und Boudet, da dasselbe die Anwendung nur kleiner, leicht transportirbarer Apparate und geringer Flüssigkeitsmengen voraussetzt, besonders geeignet ist, die Gesammthärte eines Wassers ausserhalb des Laboratoriums an der Quelle zu bestimmen; der Anwendung der Wilson'schen Methode endlich steht nichts entgegen, wenn man es mit einem Wasser zu thun hat, das nur Calciumverbindungen enthält, oder wenn man die Härtebestimmung hauptsächlich als Kalkbestimmung auffasst. Aus diesen Gründen haben beide Methoden in diesem Buche ebenfalls Platz gefunden.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass auch Eisensalze die Seifelösung zersetzen. Der Eisengehalt der meisten natürlichen Wässer ist aber so gering, dass eine wahrnehmbare Störung durch dasselbe ausgeschlossen ist. Bei Grundwässern, welche zuweilen beträchtliche Mengen von Ferrosalzen enthalten, entfernt man das Eisen durch wiederholtes Schütteln des Wassers mit Luft, wodurch dasselbe in Form von Ferriverbindungen abgeschieden wird, bevor man die Bestimmung der Härte vornimmt. Bernh. Fischer[1]) beobachtete an Grundwässern aus Torfboden, welche reich an organischen Substanzen waren, dass die Härtebestimmungen nach Clark stets um 3 bis 4 Grade niedriger ausfielen, als die gewichtsanalytischen Befunde ergeben hatten[2]). Aehnliche Beobachtungen konnten wir mit Wässern machen, denen erheblichere Mengen von Caramel zugesetzt worden waren. Man wird daher in Fällen, wo Wässer mit relativ hohem Gehalt an organischer Substanz zur Untersuchung gelangen, nur beim Arbeiten nach der gewichtsanalytischen Methode auf genaue Ermittelung der Härte rechnen dürfen.

VIII. Bestimmung des Kalkes.

Die in dem Wasser befindlichen Calciumverbindungen werden als Kalk, und zwar entweder gewichtsanalytisch, oder nach einem zuerst von Mohr empfohlenen Verfahren titrimetrisch bestimmt.

Maassanalytische Bestimmung des Kalkes nach Mohr.

Dieselbe beruht darauf, dass man zur Ausfällung der Calciumverbindungen des Wassers eine abgemessene Menge Oxalsäure-

---

1) Zeitschrift für Hygiene 13, 267 (1893).

2) Siehe die Tabelle Seite 9 dieses Buches.

lösung von bestimmtem Gehalt anwendet und diejenige Menge Oxalsäure, welche nicht in den gebildeten Calciumoxalatniederschlag übergeht, mit Chamäleonlösung zurücktitrirt.

Bei der Ausführung eines Versuches bringt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers in eine Maassflasche, welche bis zur Marke 300 ccm fasst, fügt 25 ccm $^1/_{10}$ normale Oxalsäure (bei sehr hartem Wasser 50 ccm), dann tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, um den entstandenen Niederschlag von Calciumoxalat compacter zu machen. Nach dem Erkalten, das sich durch Einstellen der Flasche in kaltes Wasser beschleunigen lässt, wird diese bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, der Inhalt durchgeschüttelt und durch ein trockenes, faltiges Filter in ein trockenes Glas filtrirt. Bisweilen sind die ersten durch das Filter dringenden Tropfen nicht ganz klar, man lässt sie deshalb nicht sogleich in das Glas laufen, oder giesst die anfangs trübe durchlaufende Flüssigkeit auf das Filter zurück.

Von dem klaren Filtrat werden 200 ccm in eine grössere, weithalsige Kochflasche von 500 bis 600 ccm Inhalt gebracht, mit 10 bis 15 ccm concentrirter, reiner Schwefelsäure versetzt und bis auf etwa 60 bis 70° C. erwärmt. Darauf fügt man so lange eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) aus einer Chamäleonbürette oder Blasebürette (Fig. 10 und Fig. 11) hinzu, bis eine bleibende schwache Röthung entsteht.

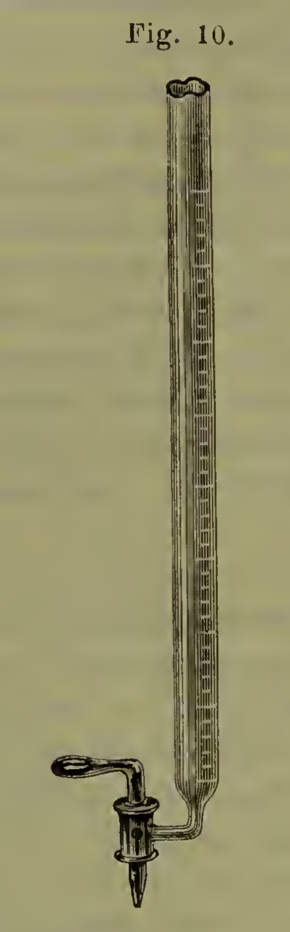
Die durch die hinzugesetzte Chamäleonlösung bewirkte Rothfärbung der Flüssigkeit verschwindet anfangs nur langsam, dann aber fast momentan, und erst gegen Ende des Versuches halten sich die auf Zusatz weniger Tropfen der Maassflüssigkeit entstehenden rothen Wolken wieder länger in dem Wasser, bis schliesslich ein neuer Tropfen, selbst nach dem Umschütteln, eine dauernde schwache Röthung hervorruft.

Hatte man zu wenig Schwefelsäure zugesetzt, oder war die Temperatur zu niedrig, so scheiden sich in Folge unvollkommener Reduction des Kaliumpermanganats braun gefärbte Oxyde des Mangans ab, was man sorgfältig vermeiden muss.

Berechnung: Da von den 300 ccm Flüssigkeit nur 200 ccm für die letzte Bestimmung verwandt werden, so muss man die dabei verbrauchten Cubikcentimeter Maassflüssigkeit mit $1^1/_2$ multipliciren, um die zur Oxydation der gesammten, überschüssig hinzugesetzten Oxalsäure nöthige Menge Chamäleonlösung zu erfahren; man zieht von der letzteren 0,1 ccm für die stärkere Röthung ab.

Durch einen Vorversuch wird der Werth, die Concentration, der Chamäleonlösung ermittelt, d. h. festgestellt, wie viel Cubikcentimeter von derselben nöthig sind, um die Oxalsäure von 25 oder 50 ccm der $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung zu oxydiren.

Fig. 10.



Chamäleonbürette.

Fig. 11.



Blasebürette.

1 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung (0,0063 g Oxalsäure) entspricht 0,0028 g Calciumoxyd; 25 ccm der Oxalsäurelösung genügen daher genau zur Ausfällung von 0,070 g Kalk (Calciumoxyd) und werden zugleich durch eine bestimmte Menge Chamäleonlösung oxydirt; die letztere entspricht daher ebenfalls 0,070 g Kalk.

Um den Kalkgehalt des Wassers zu finden, zieht man diejenige Menge Chamäleonlösung, welche durch die von dem vorhandenen Kalk nicht gebundene Oxalsäure reducirt wurde, von der zur Oxydation von 25 ccm Oxalsäurelösung erforderlichen Menge Chamäleonlösung ab; die in 100000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Kalk berechnen sich sodann nach dem Ansatze:

$$G : D = 70 : x,$$

wobei *G* die Anzahl der zur Oxydation von 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung nöthigen Cubikcentimeter Chamäleonlösung bedeutet, *D* aber die Differenz zwischen dieser und derjenigen Menge Permanganatlösung bezeichnet, welche zum Oxydiren der in den 300 ccm Flüssigkeit überschüssig vorhandenen Oxalsäure verwandt wurde.

Hatte man 100 ccm Wasser statt mit 25 ccm mit 50 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung versetzt, so ist selbstverständlich statt 70 die Zahl 140 zu schreiben, ebenso die zur Oxydation nöthige Menge Chamäleonlösung (*G*) zu verdoppeln.

B e i s p i e l.

27 ccm der zu dem folgenden Versuch benutzten Chamäleonlösung entsprachen 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung, also auch 0,070 g Kalk.

100 ccm Wasser Nr. I wurden mit 25 ccm Oxalsäure versetzt, wonach man weiter, wie oben angegeben, operirte.

200 ccm des Filtrates gebrauchten 7,15 ccm Chamäleonlösung, 300 ccm also 10,73 — 0,1 = 10,63 ccm.

Der Kalkgehalt des Wassers ergiebt sich nach:

$$27 : 16,37 \; (27 - 10,63) = 70 : x$$

$$x = 42,44.$$

In 100 000 Theilen Wasser finden sich also 42,44 Theile Kalk.

IX. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.

Kalk wird man gewichtsanalytisch in solchen Wässern bestimmen, bei welchen die Anwendung der titrimetrischen Methode durch die Gegenwart organischer, Kaliumpermanganat gleichfalls reducirender Substanzen sich verbietet.

Man verwendet dazu zweckmässig den Glührückstand bezw. das bei der Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde erhaltene ammoniakalische Filtrat, oder man verfährt folgendermaassen:

Je nachdem ein hartes oder weiches Wasser zur Prüfung vorliegt, misst man davon 500 ccm oder 1000 ccm ab, säuert die Probe schwach mit Salzsäure an und dampft sie auf etwa 150 ccm ein. Die Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniumchlorid und erhitzt sie in einem Gefässe, in welchem beim Kochen durch Verspritzen von Flüssigkeitspartikelchen Verluste nicht eintreten können, z. B. in einem schräg gelegten Kolben, einem E r l e n m e y e r'schen Kolben mit aufgesetztem Trichter oder einem Becherglase mit aufgelegtem Uhrglase, zum Sieden. Man fügt sodann Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und

filtrirt von dem dadurch hervorgerufenen, meist sehr geringen Niederschlage, dessen gewöhnliche Bestandtheile Kieselsäure, Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat sind, in einen Erlenmeyer'schen Kolben, welcher bei 250 ccm mit einer Marke versehen ist. Der Niederschlag wird mit wenig heissem Wasser ausgewaschen und das von Neuem zum Sieden erhitzte Filtrat darauf so lange mit Ammoniumoxalat versetzt, als eine Fällung von Calciumoxalat entsteht. Man lässt die Flüssigkeit alsdann erkalten, füllt mit destillirtem Wasser genau bis zur Marke auf und wartet, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Von der klaren, darüberstehenden Flüssigkeit saugt man eine kleine Menge mit einer Pipette auf und befeuchtet damit ein Filter, welches sich scharf an die Wandungen des Trichters anlegt. Man überzieht den Rand des Erlenmeyer'schen Kolbens an der Ausgussstelle mit einer dünnen Fettschicht und giesst die Flüssigkeit an einem Glasstabe hinab auf das Filter. Von dem klaren Filtrat misst man, bevor Waschwasser hinzugebracht worden ist, 200 ccm mit Hülfe einer Pipette ab, lässt sie in ein Becherglas fliessen und stellt sie für die Magnesiumbestimmung bei Seite.

a) Bestimmung des Kalkes.

Der Niederschlag wird auf das Filter gebracht, indem man die letzten Antheile desselben mit heissem, destillirtem Wasser nachspült und Partikelchen, welche an den Wandungen des Glasgefässes haften bleiben, mit einer Federfahne oder einem am unteren Ende mit Kautschuk überzogenen Glasstabe loslöst. Der Niederschlag wird mit heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des ablaufenden Waschwassers, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Bei dem Auswaschen spritzt man das heisse Waschwasser rings auf den oberen Rand des Filters, so dass der Niederschlag sich im unteren Theile des Filters ansammelt. Das Auswaschen geht am raschesten von statten, wenn man die in dem Trichter befindliche Flüssigkeit möglichst vollständig ablaufen lässt, bevor man neue Mengen von Waschwasser hinzubringt. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Trichter im Trockenkasten getrocknet und der trockene Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel gebracht. Das Filter verascht man am Platindraht, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, befeuchtet sie dort mit einem Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und glüht den Tiegel, indem man die Flamme eines Bunsen'schen

Gasbrenners unter dem Boden desselben hin und her bewegt. Der Boden des Tiegels darf nur leicht rothglühend werden. Je vorsichtiger man glüht, von desto weisserer Farbe ist das auf diese Weise aus dem Calciumoxalat erzeugte Calciumcarbonat. Wenn indessen durch ein schnelleres Erhitzen eine geringe Menge freier Kohle sich ausscheidet und das Calciumcarbonat grau färbt, so muss man den Zutritt der Luft befördern und die Hitze so verstärken, dass die ausgeschiedene Kohle vollständig verbrennt. Es wird dadurch etwas Kohlensäure ausgetrieben. In einem solchen Falle wird daher der Inhalt des Tiegels mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat befeuchtet, bei gelinder Wärme, am besten im Wasserbade, getrocknet und später über einer Flamme sehr allmählich erhitzt, doch nicht bis zum Glühen. Diese Operation wiederholt man, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert.

Beispiel.

500 ccm eines Wassers gaben 0,386 g Calciumcarbonat.

Nach Gleichung: $CaCO_3$ CaO

$$100 : 56 = 0{,}386 : x, \quad x = 0{,}21616$$

enthalten 500 ccm Wasser 0,21616 g Kalk, 100 000 Theile des Wassers enthalten folglich

$$\frac{0{,}21616 \times 100\,000}{500} = 43{,}23 \text{ Theile Kalk } (CaO).$$

Steht ein Gasgebläse zur Verfügung, so kann man auch das Calciumcarbonat durch heftiges Glühen bis zur Gewichtsconstanz in Kalk (CaO) verwandeln und als solches zur Wägung bringen.

b) Bestimmung der Magnesia.

Die für die Magnesiabestimmung zurückgestellten 200 ccm Flüssigkeit werden mit 80 bis 100 ccm 10 procentigen Ammoniaks und einem nicht zu bedeutenden Ueberschuss von Natriumphosphatlösung unter Zutröpfeln der letztern versetzt. Ein sofort oder durch Umrühren mit einem Glasstabe hervorgerufener Niederschlag — wobei ein Reiben der Glaswand mit dem Glasstab sorgfältig zu vermeiden ist — besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat ($MgNH_4PO_4 + 6\,H_2O$); dasselbe scheidet sich erst nach längerer Zeit vollständig aus der Lösung ab, wesshalb man das Ganze wohlbedeckt und ohne Erwärmen 12 Stunden stehen lässt. Alsdann giesst man die klare Flüssigkeit durch ein an den Seiten des Trichters gut anliegendes Filter und bringt auf dasselbe auch den Niederschlag unter Beobachtung der für das Ab-

filtriren von Calciumoxalat angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Nach vollständigem Abtropfen der Flüssigkeit wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung aus drei Theilen destillirten Wassers und einem Theil Ammoniakflüssigkeit (von 0,96 specif. Gew.) behutsam aus, bis das Filtrat bei dem Verdampfen auf Platinblech einen kaum wahrnehmbaren Hauch eines glühbeständigen Rückstandes hinterlässt, welcher sich bei weiterem Auswaschen nicht mehr vermindert. Nach dem Trocknen entfernt man den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, bringt ihn in einen Porcellantiegel und äschert das Filter an einer Platinspirale ein. Diese Operation geht wegen der Durchdringung der Papierfaser mit dem Salze nur langsam von statten. Man glüht den Niederschlag anfangs gelinde und bei bedecktem Tiegel, später stärker, indem man durch Schieflegen des Deckels der Luft Zutritt gestattet.

Ammonium-Magnesiumphosphat wird durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat ($Mg_2 P_2 O_7$) umgewandelt. Bei richtiger Führung des Processes erscheint der geglühte und wieder erkaltete Niederschlag rein weiss; hat man dagegen die Temperatur zu schnell gesteigert, so wird er grau und lässt sich nur sehr schwer bei Zutritt der Luft weiss brennen.

Da Platin bei dem Glühen des Ammonium-Magnesiumphosphats etwas angegriffen wird, so führt man diese Operation in einem Porcellantiegel aus. Erhitzt man denselben zuletzt kurze Zeit mittelst eines Gebläses, so erhält man das Magnesiumpyrophosphat von genügend weisser Farbe. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung und Beispiel:

Die für die Magnesiabestimmung zurückgestellten 200 ccm des Filtrats vom Kalkniederschlage gaben 0,0385 g Magnesiumpyrophosphat, welche nach der Gleichung

$$\begin{matrix} Mg_2 P_2 O_7 & & 2\,Mg\,O \\ 227 & : & 80 \end{matrix} = 0{,}0385 : x;\ x = 0{,}01387$$

0,01387 g Magnesiumoxyd entsprechen. Da die zur gemeinsamen Bestimmung von Kalk und Magnesium verwandten 500 ccm des Wassers auf 250 ccm eingeengt und von diesen nur 200 ccm für die Magnesiabestimmung benutzt wurden, so entsprechen die gefundenen 0,01387 g Magnesiumoxyd bloss 400 ccm des ursprünglichen Wassers. Mithin beträgt der Magnesiagehalt von 100 000 Theilen Wasser:

$$\frac{0{,}01387 \times 100\,000}{400} = 3{,}47 \text{ Theile Magnesia (MgO).}$$

Nachfolgend stellen wir die Resultate zusammen, welche bei der titrimetrischen und gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalkes in vier Wässern erhalten worden sind:

	Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser	
	volumetrisch bestimmt	gewichtsanalytisch bestimmt
Wasser Nr. I.	42,44	43,23
„ „ II.	6,27	6,38
„ „ III.	23,21	22,62
„ „ IV.	11,92	11,92

Beide Verfahren geben bei sorgfältigem Arbeiten genaue und wie aus den angeführten Beispielen ersichtlich ist, nahezu übereinstimmende Resultate. Die Ergebnisse der titrimetrischen Methode schwanken etwas, wenn man nicht sorgfältig darauf achtet, dass, zur Bezeichnung der Endreaction stets die gleiche Menge Chamäleonlösung angewandt werde. Färbt man die Flüssigkeit zu roth, so erhält man zu niedrige Zahlen.

X. Bestimmung der Magnesia aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Ergebniss der Kalkbestimmung.

Die Menge der in einem Wasser als Salz gelösten Magnesia lässt sich annähernd aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Resultate der Kalkbestimmung erschliessen, wenn man den sich dabei direct ergebenden Werth durch Multiplication mit $^5/_7$ ($MgO : CaO = 40 : 56 = 5 : 7$) auf die äquivalente Menge Magnesia reducirt. Die freie Kohlensäure wirkt, wie Seite 97 erläutert, ebenfalls zersetzend auf die Seifelösung ein; der Fehler welchen sie veranlasst, wird hierbei vernachlässigt; derselbe ist meist sehr gering.

Beispiel.

Die Gesammthärte des Wassers Nr. I beträgt 46,75 deutsche Grade, dasselbe hat einen Kalkgehalt von 42,44; die Differenz zwischen beiden Zahlen ist 4,31; 100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

$$4{,}31 \times \frac{5}{7} = 3{,}08 \text{ Theile Magnesia.}$$

Sicherer, allerdings nur mit grösserem Zeitaufwande, ist die Magnesia auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen.

Nach den verschiedenen Methoden wurden gefunden:

Theile Magnesia in 100000 Theilen Wasser

	D. gew.-analyt. Best.	D. Differenzbest.
Wasser Nr. I.	3,46	3,08
„ „ III.	1,51	1,36

XI. Bestimmung der Alkalimetalle.

Fast alle Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser; die wenigen schwer löslichen Verbindungen, welche diese Metalle eingehen, wie Natriumantimoniat, Kaliumplatinchlorid, saures Kaliumtartrat etc., sind nicht ohne Weiteres für die Zwecke der quantitativen Analyse zu verwerthen, weil viele andere Metalle unter gleichen Verhältnissen ebenfalls schwer lösliche oder unlösliche, analog zusammengesetzte Verbindungen bilden.

Man kann daher die Alkalimetalle nicht durch Ausfällen von anderen, gleichzeitig gelösten, Metallen trennen, sondern muss zunächst die letzteren aus der Lösung entfernen, ehe man zur Bestimmung der Alkalimetalle schreitet. Die in der Lösung zurückgebliebenen Alkalimetallsalze werden in Sulfate oder Chloride übergeführt, wenn sie nicht schon als solche vorhanden sind; man dampft darauf zur Trockne, glüht den Rückstand und wägt.

Kaliumplatinchlorid, Ka_2PtCl_6, ist vor dem krystallwasserhaltigen Natriumplatinchlorid, $Na_2PtCl_6 + 6H_2O$, durch Unlöslichkeit in Alkohol-Aether ausgezeichnet; durch Ueberführung der Alkalimetallsalze in ihre Platinchloriddoppelverbindungen kann man daher die quantitative Trennung des Kaliums vom Natrium bewirken.

Die in den natürlichen Wässern befindlichen Alkalimetallsalze bestehen gewöhnlich zum grösseren Theil aus Alkalimetallchloriden und Alkalimetallsulfaten. Man dampft daher von chlor- bezw. schwefelsäurearmen Wässern grössere Volume als von chlor- bezw. schwefelsäurereichen Wässern für die Zwecke der Alkalimetallbestimmung ein.

Gesammtbestimmung der Alkalimetalle als Chloride.

Man dampft 500 bis 1000 ccm, bei sehr geringem Gehalt an Alkalimetallsalzen eine noch grössere Quantität, des zu prüfenden Wassers in einer grossen Platinschale auf dem Wasserbade bis auf 150 bis 200 ccm ein. Das Verdampfen muss unter strenger Beobachtung der Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln ge-

schehen. Zu der eingeengten Flüssigkeit fügt man 15 bis 20 ccm einer gesättigten Lösung von reinem Baryumhydrat und erhitzt kurze Zeit, bis der gebildete Niederschlag, in welchen von den im Wasser gelösten Mineralsubstanzen Carbonate und Hydrate des Calciums und Magnesiums, Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat, Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure übergehen, sich rasch absetzt. Darauf giesst man den Inhalt der Schale in ein 250 ccm-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt damit nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 200 ccm des Filtrats werden mit Hülfe einer 100 ccm-Pipette, welche man zuvor mit einem geringen Theil der filtrirten Flüssigkeit ausgeschwenkt hat, in die Platinschale zurückgebracht. Man erhitzt auf dem Wasserbade und fügt so lange eine Lösung von reinem Ammoniumcarbonat hinzu, als dadurch noch eine Fällung (Baryum-, Calciumcarbonat) entsteht. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Niederschlag zu schweren Flocken zusammengegangen ist, giesst den Inhalt der Schale wieder in ein 250 ccm-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt damit nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 200 ccm des klaren Filtrates werden, genau wie oben beschrieben, in die wohl gereinigte Platinschale zurückgebracht und auf dem Wasserbade unter Zusatz von einem bis zwei Tropfen Ammoniumoxalatlösung, zur Abscheidung der letzten Spuren gelöster Calcium- und Baryumverbindungen, zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand wird zur Verjagung der Ammoniaksalze gelinde geglüht. Um dabei jeden Verlust durch Abspringen zu verhüten, bedeckt man die Schale anfangs mit einem grossen Uhrglase und bewegt eine kleine Flamme an der unteren Fläche derselben vorsichtig hin und her. Dem lästigen, durch plötzlich entwickelte Wasserdämpfe veranlassten Abspringen beim Glühen wird wirksam auch dadurch vorgebeugt, dass man vorher die Schale mit dem Rückstande in einem Luftbade 20 bis 30 Minuten auf 110 bis 120° erhitzt. Der gewöhnlich etwas geschwärzte Glührückstand wird in wenig heissem, destillirtem Wasser aufgenommen und von etwa zurückbleibenden Kohlenpartikelchen durch Filtriren getrennt. Man wendet dazu ein sehr kleines, aschefreies Filter an und lässt das Filtrat in eine gewogene, kleine Platinschale, oder einen gewogenen Platintiegel fliessen. Die grössere Platinschale, wie das Filter werden mit wenig heissem, destillirtem Wasser nachgewaschen. Man verdampft die Flüssigkeit

auf dem Wasserbade und fügt, noch ehe alles Wasser verjagt worden ist, einige Tropfen Salzsäure hinzu, um etwa gebildete Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride zu verwandeln. Man muss hierbei sehr vorsichtig sein, weil eventuell durch Aufbrausen von Kohlensäure Tröpfchen der Flüssigkeit über den Rand der kleinen Schale geschleudert werden können. Der vollständig zur Trockne gebrachte Verdampfungsrückstand wird gelinde bis zum beginnenden Schmelzen der Alkalimetallchloride geglüht, wonach man die kleine Platinschale in den Exsiccator bringt und nach dem Erkalten wägt.

Berechnung: Multiplicirt man das gefundene Gewicht der Alkalimetallchloride mit $^{25}/_{16}$ (weil in zwei auf einander folgenden Operationen jeweils nur $^{4}/_{5}$ der betreffenden Flüssigkeit verbraucht werden), so erfährt man den Gehalt an Alkalichloriden der in Anwendung gezogenen Wassermenge, man bezieht denselben auf 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm Wasser Nr. I lieferten bei obiger Behandlung 0,1785 g Alkalimetallchloride, 100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{0,1785 \times 25 \times 100\,000}{16 \times 500} = 55,78 \text{ Theile Alkalimetallchloride.}$$

a) Bestimmung des Kaliums.

Der bei der Bestimmung der Gesammtalkalimetallchloride gebliebene Rückstand wird in wenig destillirtem Wasser gelöst, die Lösung in eine kleine Porcellanschale gebracht und darin mit einer überschüssigen Menge von Platinchlorid versetzt. Man darf das letztere Reagens nicht sparen, da es nothwendig ist, dass nicht nur das Kaliumchlorid, sondern auch das Natriumchlorid in die Platindoppelverbindung übergeführt werde. Fügt man zu wenig davon hinzu, so erhält man schliesslich ein Gemisch von Kaliumplatinchlorid und Natriumchlorid, welche beide unlöslich in Aether-Alkohol sind, und durch dieses Lösungsmittel daher nicht von einander getrennt werden können. Man dampft, obschon der grössere Theil des Kaliumchlorids bereits bei dem ersten Zusatz von Platinchlorid gefällt wird, das Ganze auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum ein, aber nicht bis zur völligen Trockniss, damit das Natriumplatinchlorid sein Krystallwasser nicht verliere. Der Inhalt der Schale erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese behandelt man mit Alkohol von etwa 0,83

specif. Gewicht, welchem man den fünften oder sechsten Theil seines Volums Aether hinzugesetzt hat. Wenn beim Abdampfen das Ganze bis zur völligen Trockniss gebracht worden ist, so löst sich das Natriumplatinchlorid nur langsam und oft unvollkommen in dem ätherhaltigen Alkohol auf, aber leicht, wenn es sein Krystallwasser behalten hat, während das Kaliumplatinchlorid sich vollständig abscheidet. Dasselbe wird auf einem gewogenen Filter mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat vollständig farblos abläuft. Man trocknet das Filter bei 100° C. und wägt es zwischen zwei Uhrgläsern. Von verschiedenen Seiten wird empfohlen, den Niederschlag von Kaliumplatinchlorid bei 130° bis zu constantem Gewicht zu trocknen. Die bei 100° noch zurückgehaltene Menge hygroskopischen Wassers ist indessen so minimal, dass sie gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Das schliessliche Trocknen bei 130° hat jedoch den Vortheil, dass man dabei etwas rascher zum Ziele gelangt. Es versteht sich von selbst, dass das zur Anwendung kommende, gewogene Filter in dem einen wie dem anderen Falle bei der betreffenden Temperatur, d. h. also 100 oder 130°, bis zu constantem Gewicht getrocknet sein muss.

B e r e c h n u n g: Multiplicirt man das gefundene Gewicht des Kaliumplatinchlorids mit 0,307 ($2\,KCl : K_2PtCl_6 = 149 : 485 = 0{,}307$), so erhält man das entsprechende Gewicht von K a l i u m-c h l o r i d; multiplicirt man es aber mit 0,194 ($K_2O : K_2PtCl_6 = 94 : 485 = 0{,}194$), so erhält man das entsprechende Gewicht von K a l i u m o x y d. Multiplicirt man die erhaltenen Producte mit $^{25}/_{16}$ (vergl. Berechnung S. 110), so erfährt man den Gehalt an Kaliumchlorid bezw. an Kaliumoxyd der in Verwendung genommenen Wassermenge und berechnet denselben auf 100000 Theile Wasser.

B e i s p i e l:

500 ccm Wasser Nr. I lieferten, auf obige Weise behandelt, 0,234 g Kaliumplatinchlorid, entsprechend:

$0{,}234 \times 0{,}307 = 0{,}07184$ g Kaliumchlorid,

oder: $0{,}234 \times 0{,}194 = 0{,}04539$ g Kaliumoxyd.

100 000 Theile Wasser enthielten sonach:

$$\frac{0{,}07184 \times 25 \times 100\,000}{16 \times 500} = 22{,}45 \text{ Theile Kaliumchlorid } (KCl),$$

oder: $$\frac{0{,}04539 \times 25 \times 100\,000}{16 \times 500} = 14{,}19 \text{ Theile Kaliumoxyd } (K_2O).$$

b) Bestimmung des Natriums.

Zieht man von den gefundenen Theilen der Gesammtalkalimetallchloride die gefundenen Theile Kaliumchlorid ab, so erhält

man in der Differenz die auf 100 000 Theile Wasser kommenden Theile Natriumchlorid.

Durch Multiplication des Gehaltes an Chlornatrium mit 0,53 ($Na_2O : 2\,NaCl = 62 : 117 = 0{,}53$) ergiebt sich die entsprechende Menge Natriumoxyd.

Da das Chlor in den natürlichen Wässern meist an Natrium gebunden ist und umgekehrt das Natrium häufig nur an Chlor, so gelangt man bei einer grossen Zahl von Wässern zu denselben Resultaten, wenn man das gefundene Chlor auf Chlornatrium berechnet. Das geschieht, indem man die für Chlor gefundenen Theile mit **1,648** multiplicirt ($NaCl : Cl = 58{,}5 : 35{,}5 = 1{,}648$). Durch Multipliciren des gefundenen Werthes mit 0,53 drückt man, wie oben bemerkt, den Natriumgehalt des Wassers als Natriumoxyd aus.

In vier verschiedenen Wässern wurden die vorhandenen Mengen von Chlornatrium bezw. Natriumoxyd gewichtsanalytisch bestimmt und die erhaltenen Werthe in nachfolgender Tabelle mit den aus dem Chlorgehalt der Wässer berechneten Daten vergleichend zusammengestellt.

In 100 000 Theilen Wasser wurden gefunden:

Wasser	Gewichtsanalytisch bestimmt:		Aus dem Chlorgehalt berechnet:		Chlorgehalt
Nr.	NaCl	Na_2O	NaCl	Na_2O	Cl
I	33,42	17,71	33,93	17,98	20,59
II	4,38	2,32	4,09	2,19	2,48
III	8,83	4,68	8,76	4,65	5,32
IV	5,20	2,76	5,26	2,79	3,19

XII. Bestimmungen des Ammoniaks.

Das Ammoniak wird durch die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle, sowie auch durch die Hydrate der Erdalkalimetalle aus seinen in Wasser gelösten Verbindungen mit Säuren verdrängt und ist vor allen basischen Metallverbindungen durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen ausgezeichnet. Man isolirt das in Freiheit gesetzte Ammoniak daher gewöhnlich durch Destillation und bestimmt es im Destillat entweder gewichtsanalytisch als Ammonium-

platinchlorid, oder bequemer volumetrisch durch Titriren mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure.

Das Ammoniak gelangt in den meisten Fällen als Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger, organischer Substanzen in das Wasser und wird daraus durch Bodenfiltration leicht wieder entfernt. Ein irgendwie ungewöhnlich hoher Ammoniakgehalt eines natürlichen Wassers deutet daher meistens auf eine recente Verunreinigung desselben mit organischen, stickstoffhaltigen, in Zersetzung begriffenen Stoffen hin.

Gewöhnlich enthalten selbst stark verunreinigte Wässer nur geringe Mengen von Ammoniak. Will man derartig verdünnte Lösungen dieses Körpers nach den oben angeführten Methoden untersuchen, so muss man aus grösseren Mengen derselben das Ammoniak isoliren, was durch eine rationell geleitete Destillation geschehen kann. Freies Ammoniak verflüchtigt sich dabei mit den zuerst übergehenden Wasserdämpfen, und wenn man sehr verdünnte, mit Hydraten der Alkali- oder Erdalkalimetalle versetzte Ammoniaksalzlösungen nur zur Hälfte oder zu zwei Dritteln abdestillirt, so darf man mit Sicherheit darauf rechnen, dass bereits alles darin enthaltene Ammoniak in das Destillat übergegangen ist. Die aus den natürlichen Wässern so dargestellten Ammoniaklösungen sind für die directe Titrirung mit Säuren meist zu verdünnt; man muss sie, um die alkalimetrische Probe ausführen zu können, mit titrirter Schwefelsäure versetzen und danach weiter eindampfen. Soll das Ammoniak im Destillat gewichtsanalytisch bestimmt werden, so muss man das letztere nach dem Hinzufügen von Salzsäure und Platinchlorid auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampfen.

Ammoniak findet sich, wenn auch nur in geringer Menge, fast überall, namentlich in der Atmosphäre der chemischen Laboratorien; auch haften Spuren dieses Körpers hartnäckig an den Wandungen der Apparate und am Filtrirpapier. Es ist daher eine Verunreinigung der zu untersuchenden Lösungen mit additionellen Mengen von Ammoniak nur bei Anwendung der grössten Vorsicht zu vermeiden; sie wird um so wahrscheinlicher, um so bedeutender, je mehr Operationen man bei der quantitativen Prüfung auszuführen hat und je längere Zeit dieselben in Anspruch nehmen. Jede von aussen hinzukommende, wenn auch noch so geringe Menge Ammoniak fällt bei der Bestimmung minimaler Quantitäten dieser Verbindung sehr erheblich ins Gewicht; die oben erwähnten gewöhnlichen Methoden eignen sich daher nicht zur Bestimmung minimaler Mengen von Ammoniak in den natürlichen Wässern.

Wir besitzen in der von Nessler zuerst für diesen Zweck empfohlenen alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung ein sehr scharfes Reagens auf Ammoniak. Dasselbe färbt, wie schon bei der qualitativen Prüfung des Wassers erwähnt wurde, sehr verdünnte Lösungen von Ammoniak gelb bis rothgelb; stärkere Ammoniaklösungen geben damit einen rothen Niederschlag. Die gelbe oder rothgelbe Färbung rührt ebenfalls von einem in der Flüssigkeit unendlich fein vertheilten Niederschlag her, welcher sich sofort abscheidet, wenn in der Lösung gleichzeitig eine andere Fällung hervorgerufen wird.

Die Reaction des Quecksilberkaliumjodids auf Ammoniak ist zuerst von Miller[1]), später von Chapman[2]) zu einer vergleichend colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks verwandt worden; das Verfahren des Letzteren haben Frankland[3]) und Armstrong und zuletzt noch Trommsdorff[4]) wesentlich verbessert.

Hauptbedingung für das Gelingen einer jeden colorimetrischen Bestimmung ist, dass das hinzugefügte Reagens in der zu prüfenden Flüssigkeit nur eine Färbung, nicht aber eine Trübung oder gar eine Fällung hervorrufe. In der grossen Mehrzahl der natürlichen Wässer entsteht indessen auf Zusatz einer alkalischen Lösung ein Niederschlag von Calcium- bezw. Magnesiumcarbonat; aus diesem Grunde darf man das zu prüfende Wasser nicht direct mit Nessler's Reagens versetzen.

Miller isolirt das Ammoniak durch Destillation und bestimmt es im Destillat; bei der verbesserten Methode von Chapman dahingegen verwendet man zur Prüfung das ursprüngliche Wasser, aus welchem man zuvor die störend wirkenden Verbindungen (Erdalkalien und Magnesia) entfernt hat. Wir nennen dieses Verfahren nach Frankland und Armstrong, weil es erst durch die Bemühungen dieser Forscher ein allgemein anwendbares geworden ist.

Fleck[5]) hat eine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Ammoniaks in Vorschlag gebracht, bei welcher er sich ebenfalls der Reaction des Quecksilberkaliumjodids auf Ammoniak bedient. Er stützt sich dabei auf seine eigenen und auf Nessler's Untersuchungen, wonach die bei dem Zusammentreffen der vorhin

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1865, 459.
2) Ibid. 1868, 478.
3) Journal of the Chemic. Society, Ser. 2, 6, 77.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1869, 357.
5) Journal f. prakt. Chemie 2, 5, 263.

genannten Substanzen entstehende Verbindung die constante Zusammensetzung $NHg_2J + H_2O$ hat, bewirkt die vollständige Abscheidung derselben dadurch, dass er in der zu untersuchenden Flüssigkeit gleichzeitig einen zweiten Niederschlag erzeugt und bestimmt das Ammoniak durch Titriren des in dem gut ausgewaschenen Niederschlage vorhandenen Quecksilbers.

Die Methoden von Frankland und Armstrong, von Fleck und von Miller können sehr wohl bei Wasseruntersuchungen angewandt werden; wir wollen sie daher im Folgenden nach einander näher erläutern.

1. Methode von Frankland und Armstrong.

Bei diesem Verfahren schätzt man die Menge des Ammoniaks nach der mehr oder weniger intensiven Färbung, welche in der sehr verdünnten wässerigen Lösung dieser Substanz durch Nessler's Reagens erzeugt wird. Wie schon früher bemerkt wurde, dürfen Verbindungen, welche, wie die in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommenden Salze des Calciums und Magnesiums, mit der alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung einen Niederschlag geben, in der für die Bestimmung anzuwendenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein; aus diesem Grunde versetzt man das auf Ammoniak zu prüfende Wasser zuvor mit kleinen Mengen von Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung, wodurch die soeben genannten Salze zersetzt und die Erdalkalimetalle, sowie das Magnesium als unlösliche Carbonate abgeschieden werden.

Die angewandten Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrat müssen rein und namentlich frei von jeder Spur von Ammoniak sein.

Man ruft darauf die Farbenreaction in einer bestimmten Menge des von dem Niederschlage am besten durch Decantiren getrennten, ammoniakhaltigen Wassers mit Hülfe von Nessler's Reagens hervor und stellt genau unter den nämlichen Bedingungen in der gleichen Quantität ammoniakfreien, destillirten Wassers, welcher man zuvor eine genügende Menge einer Ammoniaksalzlösung von bestimmtem Gehalt zugesetzt hat, denselben Farbenton her. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Ammoniaksalzlösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an Ammoniak.

Ausserdem kann man nach dem bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens erläuterten Princip unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder das Ammoniak auch durch Arbeiten mit

ungleichen Volumen colorimetrisch bestimmen, wie das aus dem weiter unten angeführten Beispiel 2) ersichtlich ist.

Die Nessler'sche Reaction ist ihrer ausserordentlichen Schärfe wegen zu der colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks nur innerhalb bestimmter Grenzen zu verwenden. Einzelne Farbentöne sind dabei am besten erkennbar, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Lösung zwischen 0,005 bis 0,1 Theilen in 100 000 Theilen Wassers schwankt. Durch einige Uebung kann man allerdings dahin gelangen, auch einen, zwei, drei etc. Hundertmilliontheile Ammoniak zu erkennen; die quantitative Bestimmung so kleiner Mengen ist jedoch stets problematisch. Enthält ein Wasser mehr als einen Milliontheil (0,1 : 100 000) Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Nessler's Reagens so intensiv gefärbt, dass man geringe Farbenunterschiede nicht mehr wahrnehmen kann. Quantitative Bestimmungen des Ammoniaks können daher nur dann direct nach der Methode von Frankland und Armstrong ausgeführt werden, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit die angegebenen Grenzen (0,005 mg bis 0,1 mg in 100 ccm) nach keiner Seite hin überschreitet; innerhalb dieser Grenzen erkennt man unschwer Farbenunterschiede, welche von einem Mehr- oder Mindergehalt von fünf Hundertmilliontheilen Ammoniak herrühren. Lösungen, welche mehr als einen Milliontheil Ammoniak (0,1 mg in 100 ccm) enthalten, müssen für die Zwecke des Versuches entsprechend verdünnt werden.

Ausführung der Bestimmung:

Man vermischt 300 ccm des zu prüfenden Wassers in einem hohen, engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) und 1 ccm Natriumhydratlösung (Aetznatronlösung), setzt den Stöpsel auf, schüttelt um und stellt das Ganze bei Seite, damit ein etwa gebildeter Niederschlag sich absetze. Eine anfangs voluminöse Fällung (Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat) wird nach einiger Zeit krystallinisch und bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden der Flüssigkeit; einzelne Flocken setzen sich aber auch an den verticalen Wandungen des Glascylinders ab. Um zu bewirken, dass auch diese zu Boden sinken, rüttelt man den Cylinder gelinde und überlässt die Flüssigkeit nochmals 30 bis 40 Minuten sich selbst. Die letztere ist danach meist so vollständig geklärt, dass man sie von dem Niederschlage durch Decantiren trennen

kann. Ist die Filtration nicht zu umgehen, so wendet man dazu Filtrirpapier an, welches zuvor durch Auswaschen von etwa vorhandenem Ammoniak vollständig befreit worden ist.

Man bringt darauf 100 ccm des so vorbereiteten, ammoniakhaltigen Wassers in einen hohen, engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, vermischt mit 1 ccm Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Erscheint die Flüssigkeit roth oder dunkelrothgelb gefärbt, so ist ein weiterer Theil des von den Calcium- und Magnesiumsalzen etc. befreiten Wassers zur Anstellung eines definitiven Versuches mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser in einem bestimmten Verhältnisse (5, 10, 20, 25, 50 ccm zu 100 ccm) so weit zu verdünnen, dass 1 ccm Nessler'scher Lösung in 100 ccm des verdünnten Wassers eine nur hellgelbe bis mittelgelbe Färbung hervorruft. Im anderen Falle operirt man mit der obigen Probe weiter.

Schon vorher hat man in vier farblosen Glascylindern von genau derselben Weite je 100 ccm ammoniakfreies, destillirtes Wasser mit 0,2 bis 2 ccm einer Salmiaklösung[1]), von welcher jeder Cubikcentimeter 0,05 mg Ammoniak enthält, vermischt und darauf 1 ccm Quecksilberkaliumjodidlösung hinzugefügt. Die in den Cylindern befindlichen, verschieden gefärbten Flüssigkeiten dienen zum Vergleiche mit der durch Nessler's Reagens gefärbten Wasserprobe. Man erfährt dadurch zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt.

Die Färbungen vergleicht man einige Minuten nach eingetretener Reaction. Man stellt zu diesem Zwecke den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder neben einen der Vergleichscylinder und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier.

100 ccm Wasser müssen die bei den Versuchen gebrauchten Cylinder genau bis zu gleicher Höhe anfüllen; auch ist es nothwendig, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers möglichst dieselbe sei, wie die der Vergleichsflüssigkeiten.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man stets 100 ccm ammoniakfreies, destillirtes Wasser je nach dem Ausfall

---

[1]) 3,147 g reines Ammoniumchlorid, fein pulverisirt und bei 100° C. getrocknet, werden zu 1 Liter gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Ammoniak (NH_3).

Für die Zwecke des Versuches werden 50 ccm dieser concentrirteren Lösung zu 1 Liter verdünnt. 1 ccm der verdünnten Lösung enthält danach $\frac{50}{1000} = 0{,}05$ mg Ammoniak.

des ersten Versuches mit verschiedenen Mengen der Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt und danach mit 1 ccm Nessler'scher Lösung vermischt, gelingt es, in einer der Vergleichsflüssigkeiten genau denselben Farbenton wie in der Wasserprobe herzustellen; der Ammoniakgehalt beider ist in diesem Falle der nämliche.

Die Salmiaklösung muss stets vor der Quecksilberkaliumjodidlösung zu dem destillirten Wasser gesetzt werden; auch darf man einer Ammoniaklösung, welche schon von letzterem Reagens enthält, nicht neue Mengen der Salmiaklösung hinzufügen, da sonst eine Trübung entsteht.

Die durch Quecksilberkaliumjodid in stark verdünnten Ammoniaklösungen erzeugte Färbung verändert sich nicht wesentlich während mehrerer Stunden, wenn man die Cylinder mit Glasplatten gut verschlossen hält; man braucht daher die Reaction in dem zu prüfenden Wasser nur einmal, und nicht stets von Neuem, mit der in der Vergleichsflüssigkeit hervorzurufen; auch kann man die oben erwähnten vier verschieden gefärbten Lösungen zu mehreren schnell nach einander auszuführenden Bestimmungen benutzen.

Bei dem durch Beispiel 2) erläuterten Arbeiten mit ungleichen Volumen verfährt man unter Berücksichtigung der soeben angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau auf die bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens geschilderte Weise.

Berechnung: Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der titrirten Salmiaklösung ergiebt sich der Ammoniakgehalt der zu dem Versuch angewandten Wasserprobe; man berechnet denselben auf 100 000 Theile Wasser.

Beispiele.

1) 10 ccm von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. I, mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, zeigten nach dem Versetzen mit 1 ccm Nessler'scher Lösung genau denselben Farbenton, wie unter gleichen Bedingungen 100 ccm ammoniakfreies, destillirtes Wasser, welches man zuvor mit 0,9 ccm der obigen Salmiaklösung (1 ccm = 0,05 mg Ammoniak) vermischt hatte.

10 ccm des Wassers enthalten somit:

$$0{,}9 \times 0{,}05 = 0{,}045 \text{ mg } (0{,}000045 \text{ g}) \text{ Ammoniak;}$$

100 000 Theile Wasser enthalten folglich:

$$\frac{0{,}000045 \times 100\,000}{10} = 0{,}45 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) 50 ccm von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. X wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. In einem zweiten Hehner'schen Cylinder wurden 2 ccm der titrirten Salmiaklösung mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und ebenfalls mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt.

Bei dem Vergleich stellte es sich heraus, dass die Flüssigkeitssäulen in beiden Cylindern dieselbe Intensität der Färbung zeigten, als man die Salmiaklösung von bekanntem Ammoniakgehalt bis auf 57 ccm hatte ausfliessen lassen. In 101 ccm dieser Lösung sind 2 ccm der titrirten Salmiaklösung oder $2 \times 0,05 = 0,1$ mg Ammoniak enthalten. In 57 ccm befinden sich daher:

$$101 : 0,1 = 57 : x = 0,056 \text{ mg } (0,000056 \text{ g})$$

Ammoniak, welche mithin auch in 50 ccm des untersuchten Wassers vorhanden sind.

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$\frac{0,000056 \times 100\,000}{50} = 0,112 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2. Methode von Fleck.

Nach diesem Verfahren werden die in dem zu prüfenden Wasser vorhandenen Ammoniaksalze durch alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung in Diquecksilberammoniumjodid ($NHg_2J + H_2O$) übergeführt. Die letztere Verbindung ist unlöslich und scheidet sich schnell ab, wenn durch das hinzugefügte Reagens in dem Wasser gleichzeitig Erdalkalimetall- oder Magnesiumsalze gefällt werden. Damit dies stets geschehe, vermischt man das Wasser vorher mit einer kleinen Menge von Magnesiumsulfatlösung. Die in dem Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung wird mit Hülfe von Natriumthiosulfat (thioschwefelsaurem Natrium, $Na_2S_2O_3$), welches im Handel besonders unter dem alten Namen „unterschwefligsaures Natron" bekannt ist, in Lösung gebracht und das gelöste Quecksilber durch Titriren mit Schwefelleberlösung bestimmt.

Durch letztere wird das Quecksilber aus den Lösungen seiner Salze als Schwefelquecksilber gefällt; die Endreaction erkennt man mittelst Bleipapiers (siehe Reagentien), auf welches man von Zeit zu Zeit eine geringe Probe der Versuchsflüssigkeit tropft und welches an der Auffallstelle des Tropfens gebräunt wird, sobald dieser die kleinste Menge unzersetzter Schwefelleberlösung enthält.

Da Diquecksilberammoniumjodid auf je 4 Aequivalente Quecksilber 1 Aequivalent Stickstoff enthält, da also 4 Aequivalente oder 2 Atome Quecksilber 1 Molekül Ammoniak entsprechen, so ergiebt sich aus der gefundenen Menge Quecksilbers leicht die Menge Ammoniak, welche in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe vorhanden ist.

Ausführung der Bestimmung:

Man versetzt etwa 100 ccm des zu prüfenden Wassers direct mit 1 ccm Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch

eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit tiefroth gefärbt, oder entsteht ein dunkelrother Niederschlag, so verwendet man 200 ccm; erscheint sie dagegen nur gelb oder gelbroth gefärbt, oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung, so verwendet man 300 bis 800 ccm des zu prüfenden Wassers zu einer Bestimmung.

Man misst die eine oder andere Menge mit einer wohl gereinigten Pipette oder Maassflasche ab, bringt sie in einen hohen, am besten mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder und vermischt sie je nach ihrem kleineren oder grösseren Volum mit 0,5 bis 1 ccm der Magnesiumsulfatlösung[1]) (Bittersalzlösung 1 : 10). Für je 100 ccm Wasser fügt man ausserdem noch 2 ccm Nessler'scher Lösung hinzu, schüttelt gehörig um und lässt das Ganze bis zur vollendeten Klärung ruhig stehen. Bisweilen scheidet sich der entstandene flockige Niederschlag theilweise an den senkrechten Glaswandungen ab, ist jedoch durch schwaches Rütteln des Gefässes leicht davon zu trennen und setzt sich dann schnell und vollständig zu Boden.

Man hat stets solche Mengen des Wassers zur Prüfung zu verwenden, dass der Niederschlag eine deutlich rothe Farbe besitzt.

Man giesst oder hebt die klare Flüssigkeit vorsichtig von dem Niederschlage ab, so weit dies möglich ist, ohne Verluste zu erleiden, und trennt den Niederschlag von der noch übrig bleibenden Flüssigkeit durch Filtriren. Je länger man die Flüssigkeit in Ruhe lässt, desto fester setzt sich der Niederschlag zusammen, desto mehr Wasser kann man abgiessen und desto mehr Zeit spart man beim Filtriren. Das letztere muss in einer von Ammoniak und Schwefelwasserstoff freien Atmosphäre geschehen; auch hält man den Trichter, so lange dies angeht, mit einer Glasplatte bedeckt. Der Niederschlag wird mit kaltem, ammoniakfreiem, destillirtem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Diese Operation geht schnell von statten, wenn man in eine Flasche filtrirt, aus welcher die Luft gleichzeitig mit Hülfe einer kleinen Wasserluftpumpe entfernt wird. Man versieht in diesem Falle den unteren inneren Theil des Trichters mit einem kleinen Platinconus und achtet besonders darauf, dass der obere Theil des befeuchteten Filters sich dicht an die Wandungen des Trichters anlege. Ist das Auswaschen beendigt, so entfernt man die Waschwässer aus der Flasche oder

---

[1]) Dieselbe muss, wie auch die Natriumthiosulfatlösung, gänzlich frei von Ammoniak sein.

dem Becherglase, spült diese gut aus, oder stellt ein neues, wohl gereinigtes Gefäss unter den Trichter. Darauf übergiesst man dessen noch nassen Inhalt bis an den Rand des Filters mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (thioschwefelsaurem Natrium 1 : 8), welche die vorhandene Quecksilberverbindung auflöst und den rothen Niederschlag daher nach wenigen Minuten entfärbt. Die Lösung fliesst filtrirt in das untergestellte Gefäss ab, während die mitgefällten Erdalkalimetallcarbonate, wie auch das Magnesiumhydrat als weisse Masse auf dem Filter zurückbleiben. Man wäscht, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgelaufen ist, zuerst mit einer neuen Menge von Natriumthiosulfatlösung, später mit destillirtem Wasser aus und fährt damit fort, bis das Volum des Filtrats etwa 100 ccm, höchstens 150 ccm beträgt. Um die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers zu bestimmen, lässt man aus einer Bürette titrirte Schwefelleberlösung hinzufliessen, deren Titer so gestellt ist, dass 100 ccm zur Fällung von 0,5 bis 0,6 g Quecksilber genügen. Der dadurch zuerst erzeugte Niederschlag ist flockig, die Flüssigkeit gelblich getrübt. In dem Maasse, als die Zersetzung der gelösten Quecksilberverbindung sich ihrem Ende nähert, nimmt der Niederschlag eine mehr schwarze Farbe an und wird körniger, zumal bei recht fleissigem Umrühren mit einem Glasstabe; die Flüssigkeit klärt sich immer mehr und wird zuletzt durchsichtig und farblos. Sobald diese Erscheinungen die nahezu beendigte Reaction anzeigen, unterbricht man das Zusetzen der Schwefelleberlösung, rührt tüchtig um, lässt kurze Zeit absetzen und bringt einen Tropfen der über dem Niederschlage befindlichen, möglichst geklärten Flüssigkeit auf Bleipapier. Bleibt die Farbe des letzteren vollständig unverändert, so lässt man vorsichtig weitere Mengen der Schwefelleberlösung hinzufliessen, indem man die eben erwähnte Probe nach dem Zusatz weniger Tropfen stets wiederholt, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf Bleipapier gebracht, einen wenig bräunlich geränderten Ring erzeugt. In dem Inneren desselben liegen gewöhnlich schwarze Körnchen von Schwefelquecksilber. Dieselben können nicht wohl zu einer Täuschung Veranlassung geben, da sie auf der Papierfaser liegen, während bei der obigen Reaction die Papierfaser selbst an der Aussenseite des Ringes gefärbt ist. Die Anwendung einer Lupe erleichtert die Beobachtung der Erscheinung wesentlich. Sollte sofort eine starke Färbung des Ringes eintreten, so ist der Ueberschuss an Schwefelleber zu gross. Die Flüssigkeit ist alsdann nicht farblos, sondern gelblich gefärbt. Man kann in diesem Falle mit der Quecksilberchloridlösung (Sublimatlösung), auf welche

man die Schwefelleberlösung gestellt hat, zurücktitriren; indess lässt einige Uebung und die genaue Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln das Eintreten der Endreaction nicht übersehen.

Berechnung: Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Schwefelleberlösung berechnet man zunächst die in der Versuchsflüssigkeit vorhandene Menge Quecksilbers; multiplicirt man dieselbe mit 0,0425 ($NH_3 : 2 Hg = 17 : 400 = 0{,}0425$), so erfährt man das Gewicht des Ammoniaks, welches in der zu dem Versuch angewandten Menge Wassers enthalten war; man berechnet dasselbe auf 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

100 ccm der zu den folgenden Versuchen angewandten Schwefelleberlösung zeigten 0,6777 g Quecksilber an.

1 ccm entsprach also 0,6777 g Quecksilber und 0,6777 × 0,0425 mg Ammoniak.

200 ccm Wasser Nr. I wurden mit 0,5 ccm Magnesiumsulfatlösung und 4 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Die in dem entstandenen Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung brachte man mit Hülfe von Natriumthiosulfat in Lösung; das Filtrat gebrauchte 3,4 ccm der obigen Schwefelleberlösung zur schwachen Bräunung des Bleipapiers.

$$3{,}4 \times 0{,}6777 = 0{,}023042 \text{ g Quecksilber};$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}023042 \times 0{,}0425 \times 100\,000}{200} = 0{,}489 \text{ Theile Ammoniak.}$$

3. Methode von Miller.

Nach dieser Methode wird das Ammoniak durch Destillation des mit Natriumcarbonat (Soda) versetzten Wassers isolirt und im Destillat auf vergleichend colorimetrischem Wege bestimmt.

Ausführung des Versuches:

Man bringt etwa 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, setzt 1 ccm Nessler'scher Lösung hinzu und beobachtet die dadurch eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit erst nach fünf bis sechs Minuten schwach gelb gefärbt, oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung oder Trübung, so verwendet man 500 ccm Wasser direct zu einer Bestimmung; tritt dagegen sofort eine deutlich gelbe oder gar rothgelbe Färbung ein, oder besitzt ein etwa ent-

standener Niederschlag eine deutlich rothe Farbe, so misst man nur 200 bis 50 ccm des zu prüfenden Wassers ab, um dieselben danach mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 400 bis 500 ccm aufzufüllen.

Das verdünnte oder unverdünnte, ammoniakhaltige Wasser bringt man in eine wohl gereinigte, tubulirte Retorte, deren Tubus mit einem Glasstöpsel verschliessbar ist. Das Wasser muss dieselbe zu mindestens zwei Dritttheilen anfüllen. Der Hals der Retorte ist ausgezogen und an dieser Stelle in stumpfem Winkel nach unten gebogen. Der verengte Theil des Halses wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Glaskühler verbunden (siehe Fig. 12). Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Man setzt 3 ccm ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) hinzu und destillirt so schnell als möglich, indem man die Retorte direct mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Um ein Zerspringen der Retorte zu verhüten, bewegt man die Flamme im Anfang hin und her und entfernt von Zeit zu Zeit das an den kalten Aussenflächen der Retorte condensirte Wasser mit einem Tuche. Das Destillat wird in drei engen Cylindern von farblosem Glase aufgefangen, welche durch 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe (16 bis 18 cm) angefüllt werden und welche an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind. Sobald der erste Cylinder bis zur Marke vollgelaufen ist, vertauscht man ihn mit dem zweiten und stellt ihn, mit einer Glasplatte wohl bedeckt, vorläufig bei Seite. Ebenso verfährt man mit dem zweiten Cylinder und füllt schliesslich auch den dritten Cylinder. Der gesammte Ammoniakgehalt des geprüften Wassers ist gewöhnlich in den zuerst übergegangenen 200 ccm des Destillats enthalten, nur sehr selten findet man auch in den dritten 100 ccm noch Spuren dieses Körpers. Man versetzt jeden der drei Cylinder mit 1 ccm Nessler'scher Lösung, schüttelt um und stellt die dadurch eintretenden Färbungen in drei anderen, mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser bis zu gleicher Höhe gefüllten Cylindern her, indem man zu jedem derselben genau in der Weise, wie dies bei der Methode von Frankland und Armstrong beschrieben ist, eine Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt (Seite 117, Anmerkung) und sodann 1 ccm Nessler'scher Lösung fügt. Bei dem Vergleiche ist darauf zu achten, dass die Vergleichsflüssigkeiten und die zu untersuchenden Destillate dieselbe Temperatur haben.

Wenn ein Wasser sehr viel Ammoniak enthält, kann, selbst wenn man nur 50 ccm desselben zu der Bestimmung anwendet, der Fall eintreten, dass der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats für die directe colorimetrische Bestimmung zu bedeutend ist. Man misst in diesem Falle einen Theil, 50 oder 20 ccm, der in dem ersten Cylinder befindlichen Flüssigkeit ab, bringt ihn in einen anderen Cylinder, füllt mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser bis zur Marke auf und führt die colorimetrische Probe in der verdünnten Ammoniaklösung aus. Schon früher wurde erwähnt, dass häufig Spuren von Ammoniak den Glasgefässen anhaften; man hat daher bei der Methode von Miller auf die Reinheit der anzuwendenden Gefässe besonders Acht zu geben. Es empfiehlt sich, die Destillation einmal mit völlig ammoniakfreiem Wasser auszuführen, damit man die Ueberzeugung gewinne, dass bei der Bestimmung nicht additionelle Mengen von Ammoniak von aussen hinzukommen.

Es bedarf kaum der besonderen Erwähnung, dass man unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder auch bei der Methode von Miller das Ammoniak in ungleichen Raumtheilen colorimetrisch bestimmen kann. Wir theilen behufs weiterer Erläuterung dieses Weges das sub 2 verzeichnete Beispiel mit.

Berechnung: Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der titrirten Salmiaklösung ergiebt sich der Ammoniakgehalt der zu dem Versuch angewandten Wasserprobe; man berechnet denselben auf 100 000 Theile Wasser.

Beispiele.

1) In 100 ccm Wasser Nr. I verursachte 1 ccm Nessler'scher Lösung eine stark roth gefärbte Trübung.

50 ccm des Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu etwa 500 ccm verdünnt und nach dem Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Cylindern aufgefangen.

50 ccm, aus dem ersten Cylinder entnommen und mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gaben nach dem Zusatz von 1 ccm Nessler'scher Lösung dieselbe Färbung, wie unter gleichen Bedingungen 100 ccm destillirtes Wasser, welche man zuvor mit 1,8 ccm der titrirten Salmiaklösung (1 ccm = 0,05 mg Ammoniak) versetzt hatte. Der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats entsprach daher dem von 3,6 ccm der obigen Salmiaklösung.

Die nach dem Zusatze der Nessler'schen Lösung in der Flüssigkeit des zweiten Cylinders eintretende Färbung entsprach der unter gleichen Bedingungen durch 0,8 ccm der Salmiaklösung in 100 ccm destillirtem Wasser erzeugten Färbung.

Die Flüssigkeit im dritten Cylinder enthielt nicht mehr bestimmbare Spuren von Ammoniak.

In 50 ccm Wasser Nr. I sind daher enthalten:

$$3{,}6 + 0{,}8 = 4{,}4 \times 0{,}05 = 0{,}22 \text{ mg } (0{,}00022 \text{ g}) \text{ Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}00022 \times 100\,000}{50} = 044 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) In 100 ccm Wasser Nr. XI wurde durch 1 ccm Nessler'scher Lösung eine intensive rothe Trübung hervorgerufen.

50 ccm des betreffenden Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt und nach Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Hehner'schen Cylindern aufgefangen.

20 ccm aus dem ersten Cylinder wurden in einem vierten Hehner'schen Cylinder mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Als Vergleichsflüssigkeit diente eine Lösung, welche man durch Verdünnen von 2 ccm der titrirten Salmiaklösung ($2 \times 0{,}05 = 0{,}1$ mg Ammoniak enthaltend) auf 100 ccm hergestellt und ebenfalls mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt hatte. Es trat Gleichheit der Farbenintensität ein, als man die Flüssigkeit, welche das Destillat von dem zu untersuchenden Wasser enthielt, von 101 bis auf 87 ccm abgelassen hatte. In diesen 87 ccm sind 0,1 mg Ammoniak und daher in 101 ccm

$$87 : 0{,}1 = 101 : x = 0{,}116 \text{ mg Ammoniak}$$

enthalten.

Da der Prüfung nur 20 ccm unterworfen worden sind, befinden sich in den zuerst überdestillirten 100 ccm

$$5 \times 0{,}116 = 0{,}58 \text{ mg Ammoniak.}$$

Die zu zweit übergegangenen 100 ccm wurden mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt und mit 100 ccm einer Lösung verglichen, welche 1 ccm titrirter Salmiaklösung, also 0,05 mg Ammoniak und 1 ccm Nessler'sches Reagens enthielt. Es trat Gleichheit der Farbenintensität ein, als man die letztere Flüssigkeit bis auf 87 ccm abgelassen hatte. In den zu zweit übergegangenen 100 ccm des Destillats sind also

$$100 : 0{,}05 = 87 : x = 0{,}044 \text{ mg Ammoniak}$$

enthalten.

Die Flüssigkeit im dritten Cylinder erwies sich ammoniakfrei.

In den zum Versuch angewandten 50 ccm des Wassers Nr. XI sind also

$$0{,}58 + 0{,}044 = 0{,}624 \text{ mg } (0{,}000624 \text{ g}) \text{ Ammoniak}$$

vorhanden.

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$\frac{0{,}000624 \times 100\,000}{50} = 1{,}25 \text{ Theile Ammoniak.}$$

4. Bestimmung des durch Destillation isolirten Ammoniaks als Platinsalmiak bezw. durch Wägen des aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltenen Platins.

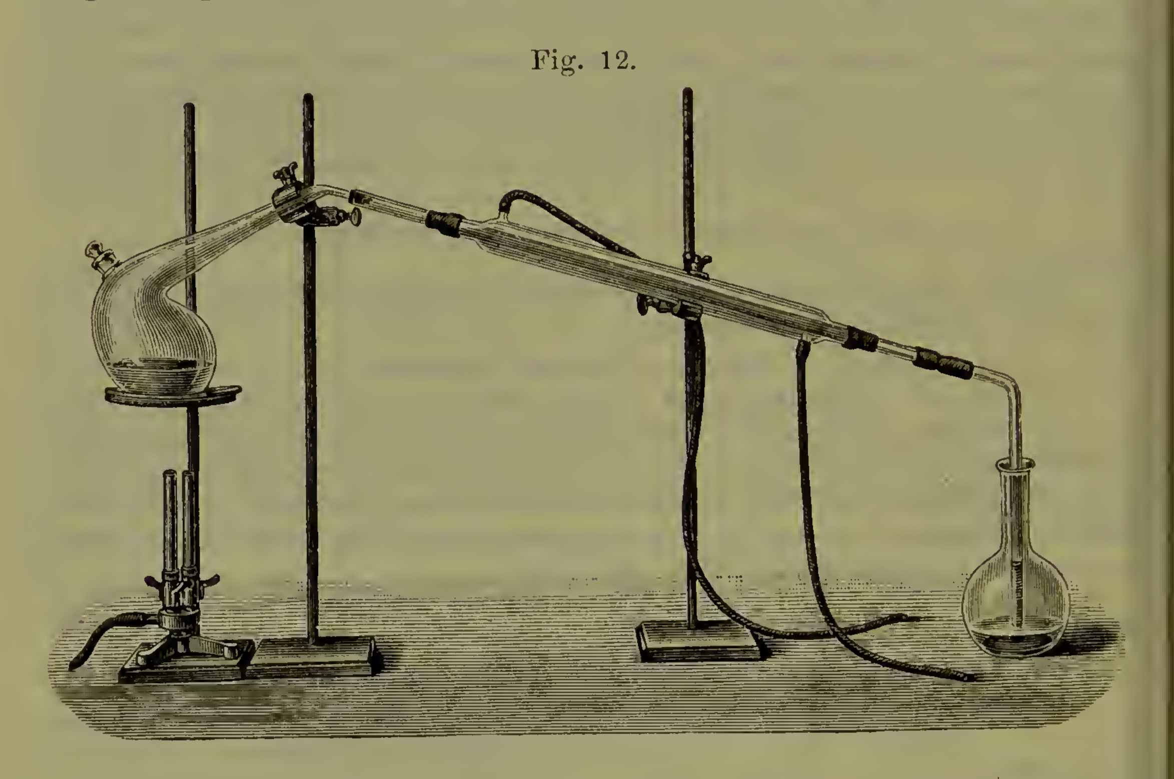
Diese Methode ist nur auf stark ammoniakhaltige Wässer, bezw. ammoniakreiche Abwässer anwendbar.

Man stellt den Versuch mit 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers an, aus denen man das Ammoniak in der bei der Methode von Miller beschriebenen Weise durch Destillation

isolirt. Um die Bildung von Ammoniak aus vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen möglichst zu vermeiden, benutzt man zur Zersetzung der in den Abwässern vorhandenen Ammoniaksalze nicht starke Basen, sondern im Wasser aufgeschlemmte Magnesia, welche das Ammoniak ebenfalls allmählich aus seinen Verbindungen verdrängt. Die Magnesiaemulsion ist für sich vor dem Versuch mindestens 20 Minuten lang zu kochen, um etwa vorhandene Spuren von Ammoniak daraus völlig zu entfernen. Die Destillation wird in einem Apparat ausgeführt, dessen Anordnung aus der Fig. 12 ersichtlich ist.

Dem Inhalt der Retorte setzt man einige zuvor mit Natronlauge ausgekochte Zinkspäne hinzu, um ein etwaiges „Stossen“

Fig. 12.



der Flüssigkeit während des Kochens zu vermeiden. In die Vorlage, einen gewöhnlichen Stehkolben, giebt man verdünnte reine Salzsäure, in welche das eine Ende der knieförmig gebogenen, 8 bis 12 mm weiten Zuleitungsröhre so weit eintaucht, dass ihre Mündung nach aussen abgeschlossen ist. Sobald durch die Wasserdämpfe die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, steigt die Salzsäure in der Röhre, in welcher nunmehr die Absorption des Ammoniaks ausschliesslich vor sich geht, allmählich etwas empor. Unterhält man die Flüssigkeit ununterbrochen in lebhaftem Sieden, so ist die Gefahr eines Zurücksteigens des Destillats in Kühlrohr und Retorte ausgeschlossen und wird noch dadurch verringert, dass man in dem Maasse, als die Menge des Destillats zu-

nimmt, den Kühlapparat von Zeit zu Zeit höher stellt, so dass die Zuleitungsröhre immer nur 1 bis 2 cm in dasselbe untergetaucht ist. Ist etwa die Hälfte der Flüssigkeit übergetrieben, so unterbricht man die Destillation, indem man die Verbindung zwischen Retorte und Kühlapparat löst, entleert den Inhalt der Vorlage in eine Porcellanschale, spült mit destillirtem Wasser nach, versetzt mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft auf dem Wasserbade nahezu, aber nicht völlig, zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 80 bis 90 Volumprocenten, dem man zweckmässig ein Fünftel seines Volums an Aether hinzugesetzt hat, bringt den sich dabei ausscheidenden Platinsalmiak auf ein bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknetes Filter, wäscht mit Alkohol bezw. Alkoholäther aus, bis das Filtrat farblos abläuft und beim Verdampfen nicht mehr einen glühbeständigen Rückstand hinterlässt, und trocknet den auf dem Filter zurückbleibenden Platinsalmiak bei 100° bis zu constantem Gewicht.

Berechnung: Multiplicirt man das Gewicht des Platinsalmiaks mit 0,077 ($2\,NH_3 : Pt(NH_4)_2Cl_6) = 34 : 443 = 0,077$), so erhält man die Menge Ammoniak, welche in der zum Versuche benutzten Wassermenge enthalten war; das Product berechnet man auf 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm eines Abwassers lieferten bei der obigen Behandlung 0,198 g Platinsalmiak, entsprechend

$$0,198 \times 0,077 = 0,01524 \text{ g Ammoniak.}$$

100000 Theile des Abwassers enthalten also:

$$\frac{0,01524 \times 100\,000}{500} = 3,05 \text{ Theile Ammoniak.}$$

Man kann den Platinsalmiak, statt auf einem gewogenen, auch auf einem gewöhnlichen Filter sammeln und das beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibende Platin wägen. In diesem Falle wickelt man das im Dampfbade getrocknete, den Platinsalmiak enthaltende Filter zusammen, bringt es in einen Porcellantiegel, erhitzt zunächst bei aufgelegtem Tiegeldeckel einige Zeit mässig und später bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel stärker, bis die Filterkohle vollständig verbrannt ist.

Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Durch Multiplication des dabei erhaltenen Platins mit 0,175 ($2\,NH_3 : Pt = 34 : 194 = 0,175$) ergiebt sich die demselben entsprechende Menge Ammoniak, aus welcher in eben erläuterter Weise die in 100000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Ammoniak berechnet werden.

5. Alkalimetrische Bestimmung des abdestillirten Ammoniaks.

Diese Methode kommt ebenfalls nur bei der Ammoniakbestimmung in stark ammoniakhaltigen Wässern, bezw. Abwässern, in Frage.

Man isolirt das Ammoniak durch Destillation auf gleiche Weise und in demselben Apparate, wie bei dem vorstehenden Verfahren. Die Vorlage beschickt man mit einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler titrirter Säure. Man kann als solche die bei der Wasseranalyse mehrfach benutzte $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normale Oxalsäure- oder Schwefelsäurelösung verwenden. Man bringt in die Vorlage gleichzeitig als Indicator eine kleine Menge empfindlicher Lackmustinctur [1]) und sorgt für das Vorhandensein von so viel titrirter Säure, dass nach beendigter Destillation die mit Lackmustinctur versetzte Flüssigkeit noch deutlich roth gefärbt erscheint.

Man giesst die Flüssigkeit aus der Vorlage in ein Becherglas, spült diese sowie die Zuleitungsröhre mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nach und lässt unter Umrühren mit einem Glasstabe aus einer Bürette $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normale Kalilauge so lange hinzutropfen, bis ein Tropfen der titrirten Kalilauge die mit Lackmustinctur versetzte Flüssigkeit soeben blau färbt. Zuweilen beobachtet man, dass der blaue Farbenton der Lösung nach kurzer Zeit wieder in Violett übergeht; man liest ab, sobald die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse zum ersten Male eine bläuliche Farbe zeigt.

Manche Analytiker ziehen vor, das überdestillirte Ammoniak in reinem Wasser aufzufangen, das Destillat mit Lackmustinctur zu versetzen und mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure bis zum Umschlagen des Farbentons in Violett, bezw. bis zum Verschwinden der Einfallstelle zu titriren.

Da es sich selbst bei der Untersuchung von Abwässern gewöhnlich um die Bestimmung von nur geringen Mengen von Am-

---

[1]) An Stelle der Lackmustinctur werden zum Titriren ammoniakalischer Flüssigkeiten auch verschiedene andere Indicatoren, insbesondere Methylorange, Rosolsäure, Congoroth, Cochenille u. a., in verdünnten, alkoholischen Lösungen bezw. Auszügen benutzt, die mit gleichmässigem Erfolge angewendet werden, wenn man sich an die respectiven Farbenumschläge beim Wechsel der Reaction durch einige Uebung gewöhnt hat. In keinem Falle aber darf Phenolphtaleïnlösung zur Titration als Indicator verwandt werden. Siehe: Phenolphtaleïnlösung, unter den Reagentien.

moniak handelt, so sind auch im letzteren Falle Verluste in der Regel nicht zu befürchten; zum scharfen Erkennen der Endreaction ist jedoch grössere Uebung, als unter den zuerst angegebenen Bedingungen, erforderlich.

Berechnung: Zieht man das verbrauchte Volum titrirter Kalilauge von dem zum Versuche verwandten Volum titrirter Säure ab, so erhält man in der Differenz das Volum der durch das überdestillirte Ammoniak neutralisirten Säure. Multiplicirt man die in Cubikcentimetern ausgedrückte Differenz mit 0,0017 bezw. 0,00085, so erfährt man das Gewicht des Ammoniaks der zum Versuche verwandten Wassermenge (da 1 ccm $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normaler Säure 0,0017 bezw. 0,00085 g Ammoniak bindet), welches auf 100 000 Theile Wasser bezogen wird.

Beispiel.

400 ccm Abwasser Nr. XIII wurden auf die angegebene Weise der Destillation unterworfen. Die Vorlage wurde mit 20 ccm $^1/_{10}$ normaler Oxalsäurelösung und etwas Lackmustinctur beschickt. Zur genauen Neutralisation waren 9,7 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge erforderlich. In das Destillat sind mithin

$$20 - 9{,}7 = 10{,}3 \times 0{,}0017 = 0{,}01751 \text{ g}$$

Ammoniak übergegangen.

100 000 Theile Abwasser Nr. XIII enthalten daher:

$$\frac{0{,}01751 \times 100\,000}{400} = 4{,}38 \text{ Theile Ammoniak.}$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungen des Ammoniaks.

Von den verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks eignen sich die Methoden von Frankland und Armstrong, sowie von Miller vortrefflich zur genauen Feststellung sehr geringer Ammoniakmengen.

Will man diese Methoden auf etwas concentrirtere Ammoniaklösungen anwenden, so hat man dieselben vor Ausführung der colorimetrischen Proben sehr stark zu verdünnen. Jeder geringe Beobachtungsfehler wird in einem solchen Falle durch die erforderliche Multiplication des directen Versuchsergebnisses erheblich vergrössert, wodurch das endgültige Resultat an Zuverlässigkeit verliert. Bei der Untersuchung der natürlichen Wässer handelt es sich aber gewöhnlich um so verdünnte Ammoniaksalzlösungen, dass sich aus der soeben erwähnten Fehlerquelle nicht wesentliche Unrichtigkeiten ergeben.

Die Methode von Fleck giebt gute Resultate, wenn nicht allzu verdünnte Ammoniaklösungen, Wässer, welche mindestens ein Milliontheil Ammoniak enthalten, zu untersuchen sind. Viele Analytiker ziehen indessen vor, aus ammoniakreicheren Wässern (Abwässern) das Ammoniak durch Destillation zu isoliren und im Destillat entweder als Platinsalmiak oder mit Hülfe titrirter Säure zu bestimmen. Wir haben aus diesem Grunde auch die zuletzt erwähnten beiden Methoden beschrieben, obschon dieselben bei der Wasseranalyse nur ausnahmsweise in Frage kommen. Diese Verfahren geben, einen etwas grösseren Ammoniakgehalt der zu untersuchenden Wässer und eine genaue Beobachtung der vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln vorausgesetzt, durchaus zuverlässige Resultate. Die Bestimmung als Platinsalmiak ist im Allgemeinen vorzuziehen, da Ammoniak sich alkalimetrisch nicht ganz so scharf wie Kali- oder Natronlauge bestimmen lässt. Aus den mitgetheilten Beispielen ist ersichtlich, bis zu welchem Grade der Ammoniakgehalt eines Abwassers gestiegen sein muss, damit die eine oder andere Methode bei der Ammoniakbestimmung mit Vortheil in Anwendung gebracht werden kann.

Es kann gegen die allgemeine Anwendbarkeit der auf der Quecksilberkaliumjodidammoniakreaction beruhenden Methoden der Einwand erhoben werden, dass bei der Einwirkung von Nessler's Reagens auf organische Abkömmlinge des Ammoniaks — Substanzen, welche in einem verunreinigten Wasser immerhin vorkommen können — vielleicht ähnliche Erscheinungen, wie die früher für Ammoniak beschriebenen, eintreten werden.

Die bisher angestellten, einschlägigen Versuche führen jedoch zu dem Schlusse, dass nur Ammoniak mit Nessler's Reagens die oben charakterisirte Reaction giebt. Ausser Ammoniak werden allerdings auch die mono- und trisubstituirten Ammoniake der Fettreihe durch alkalisches Quecksilberkaliumjodid gefällt, beide jedoch mit viel hellerer, letztere mit fast weisser Farbe; die disubstituirten und sehr hoch constituirten Ammoniake der Fettreihe, die Amine der aromatischen Reihe, Strychnin, Morphin, Chinin, reiner Harnstoff, frische Eiweisslösung u. s. f. geben dagegen in verdünnten Lösungen mit Nessler's Reagens weder einen Niederschlag, noch veranlassen sie irgend eine charakteristische Farbenreaction.

Ebenso wenig sind stickstofffreie, organische oder anorganische Körper bekannt, welche in ähnlicher Weise wie Ammoniak auf Quecksilberkaliumjodid einwirken.

Sollten bei Anwendung der Methode von Fleck wirklich geringe Antheile von organischen Basen mitgefällt werden, so ist

das praktisch ohne Belang, da diese Basen in gleichem Sinne wie das Ammoniak darauf hindeuten, dass das betreffende Wasser mit faulender, organischer Materie in Berührung gewesen ist.

Schürmann[1]) hat gegen die oben beschriebenen colorimetrischen Methoden geltend gemacht, dass die bei dem Zusammentreffen von Ammoniak und Nessler'scher Lösung eintretende Farbreaction durch gewisse Salze, wie Kaliumcyanid, Natriumthiosulfat, weniger leicht durch Kaliumjodid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumoxalat und Salmiak, entweder beeinträchtigt, oder ganz verhindert werde.

Nur einige dieser Salze (Natriumchlorid, Kaliumchlorid) finden sich unter Umständen in natürlichen Wässern und dann in so geringer Menge, dass ihr Einfluss auf die obige Reaction vernachlässigt werden darf. Die von Schürmann gegen die betreffenden Methoden vorgebrachten Gründe treffen daher bei Wasseruntersuchungen nicht zu.

Wichtiger ist eine Beobachtung von Nessler[2]). Derselbe constatirt, dass zwei Flüssigkeiten von gleichem Ammoniakgehalt durch dieselbe Menge des Reagens verschieden intensiv gefärbt werden, wenn sie ungleiche Temperaturen haben und verschiedene Mengen freien Alkalis enthalten.

Der erste Punkt verdient volle Beachtung; wir haben auf denselben an verschiedenen Stellen bereits aufmerksam gemacht. Die Anwendung der colorimetrischen Methoden wird dadurch allerdings nicht gehindert, da es durch Einstellen der Gefässe in warmes oder kaltes Wasser leicht gelingt, die zu vergleichenden Flüssigkeiten vor Ausführung der Bestimmung auf eine gleiche Temperatur zu bringen.

Der Einfluss des freien Alkalis macht es fraglich, ob die Methode von Frankland und Armstrong, bei welcher das zu prüfende Wasser mit einer additionellen Menge von Natriumhydrat versetzt wird, absolut genaue Resultate liefert. Wir haben für die colorimetrischen Ammoniakproben die nach Hadow's Vorschrift bereitete, stark alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung empfohlen (Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen); bedient man sich derselben, so kann man zu einer von zwei Ammoniaklösungen von bestimmtem und gleichem Gehalt ohne Gefahr noch mehr freies Alkali setzen, als dies bei der Methode von Frankland und Armstrong geschieht, ohne dass bei dem Hervorrufen

---

[1]) Journal. f. pr. Chemie. Neue Folge, 5, 374.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868, S. 415.

der Farbreaction verschiedene Färbungen der beiden Lösungen resultiren.

Garside[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass in sehr verdünnten Lösungen von Schwefelwasserstoff durch Nessler'sches Reagens eine ähnliche Färbung wie in stark verdünnten Ammoniaklösungen hervorgerufen werde. Beide Reactionen sind nicht mit einander zu verwechseln, da die durch Ammoniak veranlasste Farbreaction bei dem Ansäuern verschwindet, die von Schwefelwasserstoff herrührende aber nicht. Sollte ein Wasser gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthalten, so muss daraus das Ammoniak für die Zwecke der quantitativen Bestimmung durch Destillation isolirt werden, nachdem man das betreffende Wasser behufs Bindung des Schwefelwasserstoffs mit der Lösung eines schweren Metallsalzes, zweckmässig Bleiacetatlösung, und dann erst mit dem Agens (Natriumcarbonat, Alkalimetallhydrat, Magnesiaemulsion) versetzt hat, durch welches das Ammoniak aus seinen Verbindungen in Freiheit gesetzt wird.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasser ist die von Frankland und Armstrong empfohlene unzweifelhaft die einfachste und bequemste; sie genügt vollständig, wenn man es, einen nur geringen Ammoniakgehalt stets vorausgesetzt, mit farblosen Wässern zu thun hat, oder wenn gefärbte Wässer bei der Ausfällung der gelösten Calcium- bezw. Magnesiumsalze gleichzeitig entfärbt werden. Dies gelingt fast immer; bei lange fortgesetzten Versuchen haben wir nur sehr vereinzelt Gelegenheit gehabt, die entgegengesetzte Erscheinung zu beobachten.

Von verschiedenen Seiten ist darauf hingewiesen worden, dass vielleicht Antheile von Ammoniak in den durch Natriumcarbonat etc. erzeugten Niederschlag übergehen; unsere Versuche constatiren von Neuem, dass das Hervorrufen der Fällung nachweisbare Verluste nicht zur Folge hat.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass destillirtes Wasser häufig Ammoniak enthält. Die Bildung minimaler Mengen von Ammoniak (Ammoniumnitrit) beim Destilliren und Verdampfen luft- bezw. stickstoffhaltigen Wassers ist wiederholt discutirt und auch gegen die Miller'sche Methode geltend gemacht worden. Wir gehen auf diese Frage nicht ein, heben aber hervor, dass Ammoniak nicht nur auf diesem Wege, sondern auch als Verunreinigung der angewandten Destillationsgefässe und durch Einwirkung von in dem Wasser vorhandenen basischen Carbonaten auf gleichzeitig gelöste,

---

[1]) Chem. News 21, 245.

stickstoffhaltige, organische Stoffe in das Destillat gelangen kann, und dass ein störend wirkender, deutlich nachweisbarer Ammoniakgehalt des destillirten Wassers ausschliesslich den zuletzt erwähnten Quellen entstammen dürfte.

Das destillirte Wasser lässt sich mit grosser Leichtigkeit von dem vorhandenen Ammoniak befreien, wenn man dasselbe zum Kochen erhitzt, durch die siedende Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten lang einen Dampfstrom leitet und das heisse Wasser wohl bedeckt in einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Raume erkalten lässt.

Beobachtet man bei dem Miller'schen Verfahren sorgfältig die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, destillirt man also das Wasser so schnell als möglich aus einer wohl gereinigten und nahezu gefüllten Retorte nicht weiter als bis zu zwei Fünftheilen seines ursprünglichen Volums ab, so wird, wie wir uns durch wiederholte Versuche überzeugt haben, jede Neubildung von und jede äussere Verunreinigung mit Ammoniak vermieden. Da das vorhandene Ammoniak mit den zuerst destillirenden Wasserdämpfen übergeht, durch Destillation also concentrirtere Lösungen dieser Substanz erhalten werden können, so ist die Miller'sche Methode besonders zu der Bestimmung kleinster Quantitäten von Ammoniak geeignet.

Wir geben im Folgenden einige Resultate, welche bei der Prüfung der zuerst beschriebenen drei Methoden erhalten wurden und welche am besten veranschaulichen, eines wie hohen Grades von Genauigkeit dieselben fähig sind. Die Ammoniaklösungen von bestimmtem Gehalt sind von einem von uns bereitet und im Berliner ersten Universitäts-Laboratorium colorimetrisch von Herrn Reymann und nach der Methode von Fleck von Herrn Osterland untersucht worden.

I.

Methode von Frankland und Armstrong.

100 ccm d. Lösung enthielten Milligramme Ammoniak:	Zum Versuche verwandte Menge dieser Lösung in ccm:	In 100 ccm gefundene Milligramme Ammoniak:	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks:
5,2	1	5,5	105,5
2,5	1	2,5	100,0
1,1	5	1,1	100,0

II.

Methode von **Fleck**.

100 ccm d. Lösung enthielten Milligramme Ammoniak:	Zum Versuche verwandte Menge der Lösung in ccm:	In 100 ccm gefundene Milligramme Ammoniak:	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks:
0,25	200	0,265	106,0
0,50	200	0,547	109,4
1,00	200	0,920	92,0
1,50	200	1,480	98,7
2,00	200	2,013	100,6

Folgende Zahlen wurden bei der Prüfung mehrerer natürlicher Wässer nach den drei verschiedenen Methoden erhalten:

Theile Ammoniak in 100000 Theilen Wasser:

Wasser Nr.	Nach Frankland und Armstrong,	Nach Fleck,	Nach Miller
I.	0,45	0,489	0,44
II.	Spuren	—	0,004
IV.	0,20	0,187	0,18
XIV.	0,50	0,385	—
XV.	0,48	0,431	—

XIII. Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink.

Verbindungen dieser Metalle können, wie bereits Seite 29 u. ff. erläutert ist, aus dem Material von Leitungsröhren, Apparaten etc. in Trinkwässer gelangen. Da es sich hierbei immer nur um die Bestimmung minimaler Mengen von Blei, Kupfer und Zink handelt, so muss man von einem grösseren Wasserquantum, 1 bis 5 Litern, ausgehen, wenn man auf gewichtsanalytischem Wege zuverlässige Resultate erzielen will.

Zunächst hat man die grössere Wassermenge einzudampfen, bevor man weiter operiren kann. Das Eindampfen muss in saurer Lösung geschehen, da Verunreinigungen mit Blei-, Kupfer- und Zinkverbindungen zum grossen Theil in den calciumcarbonat-

haltigen Niederschlag übergehen, welcher sich beim Kochen und Eindampfen der neutralen natürlichen Wässer gewöhnlich bildet.

Es wird kaum jemals vorkommen, dass ein mit einem der obigen drei Metalle verunreinigtes Wasser auch Verbindungen des zweiten oder gar gleichzeitig des dritten Metalles aufnimmt. Bei den folgenden Vorschriften zur quantitativen Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink ist daher die Anwesenheit immer nur eines dieser Metalle in dem zu prüfenden Wasser vorausgesetzt.

Wenn in irgend einem aussergewöhnlichen Falle mehrere durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle durch die qualitative Analyse in einem Wasser nachgewiesen sind, so muss man sie von einander trennen, ehe man zu der quantitativen Bestimmung eines derselben schreiten kann.

Geeignete Vorschriften dazu finden sich in allen Handbüchern der analytischen Chemie.

1. Bestimmung des Bleies.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren. 1 bis 5 Liter des bleihaltigen Wassers werden mit Salpetersäure schwach angesäuert und an einem staubfreien Orte unter Beobachtung der Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Man beobachtet, dass die Flüssigkeit während des Eindampfens immer eine schwach saure Reaction behält und dass dabei keinerlei Ausscheidung erfolgt. An Stelle von Salpetersäure kann man auch Salzsäure zum Ansäuern verwenden, da die minimalen Mengen von Blei, um welche es sich bei der Wasseranalyse handelt, unter den oben angegebenen Bedingungen gelöst bleiben, selbst wenn sie in Form des schwer löslichen Bleichlorids zugegen sind.

Wenn die concentrirte Flüssigkeit stark sauer reagirt, stumpft man den grösseren Theil der vorhandenen freien Mineralsäure mit Natriumcarbonat ab und fügt alsdann eine hinlängliche Menge von Natriumacetatlösung hinzu, um an Stelle der freien Mineralsäure freie Essigsäure zu setzen. Es geschieht das, weil kleine Mengen von Blei durch Schwefelwasserstoff leichter und vollständiger aus schwach essigsaurer, als aus mineralsaurer Lösung gefällt werden.

Das in der Flüssigkeit gelöste Blei wird danach durch gut gewaschenes Schwefelwasserstoffgas gefällt. Gelindes Erwärmen befördert die Abscheidung des gebildeten Schwefelbleies.

Das auf einem Filter gesammelte, mit heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgewaschene

Schwefelblei wird getrocknet. Der vom Filter möglichst losgelöste Niederschlag wird ebenso wie die Asche des Filters in einen Rose'schen Tiegel gebracht.

Es ist das ein gewöhnlicher, unglasirter Porcellantiegel, auf welchem sich ein durchbohrter Deckel aus Porcellan befindet. In die runde Oeffnung des Deckels passt ein Gaszuleitungsrohr aus Porcellan oder Thon, welches etwa 15 bis 16 mm in den Tiegel hineinragt.

Nach Zusatz von etwas reinem, d. i. beim Erhitzen vollständig flüchtigem Schwefelpulver wird das Schwefelblei in diesem Apparate in einem Strome trockenen Wasserstoffgases zur starken Rothgluth erhitzt; seine Zusammensetzung entspricht alsdann genau der Formel PbS.

Berechnung: Multiplicirt man die durch Wägen gefundenen Milligramme Schwefelblei mit 0,866 ($Pb : PbS = 206 : 238 = 0,866$), so ergiebt sich die demselben entsprechende Menge Blei.

b) Colorimetrisches Verfahren. Wenn die Menge des auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltenen Schwefelbleies zu gering ist, um mit Sicherheit durch Wägen bestimmt zu werden, empfiehlt es sich, das Blei auf colorimetrischem Wege zu bestimmen. Man spült zu dem Ende den auf dem Filter befindlichen Niederschlag von Schwefelblei mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure in ein Schälchen, bringt daselbst das Blei durch Erwärmen in Auflösung, verjagt aus der Lösung durch vorsichtiges Verdampfen die überschüssige Säure, nimmt den Rückstand in Wasser auf und bringt die Lösung in einen engen Cylinder, welchen man ausserdem mit Wasser, sowie bestimmten Mengen von Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser beschickt. Die Natronlauge muss rein sein und darf namentlich auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung annehmen.

In mehrere andere, genau gleich weite Glascylinder bringt man verschiedene Mengen einer Bleilösung von bestimmtem Gehalt und füllt dieselben mit destillirtem Wasser bis zu gleicher Höhe wie den ersten Cylinder auf, indem man dieselben Volume von reiner Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt.

Blei wird durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung weit schärfer als in saurer Lösung angezeigt[1]).

In stark verdünnten alkalischen Bleilösungen ruft Schwefelwasserstoff nur eine gelbe bis braune Färbung und nicht alsbald

---

[1]) Siehe auch Victor Lehmann, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie (1882), 6, 3.

eine Fällung hervor. Bei der colorimetrischen Prüfung muss man natürlich mit derartig verdünnten Bleilösungen arbeiten und concentrirtere Bleilösungen entsprechend verdünnen.

Man schliesst aus der gleichen Färbung, welche gleiche Volume verschiedener Bleilösungen in gleich hohen Schichten zeigen, auf den nämlichen Bleigehalt.

Ein Zehnmilliontheil Blei (0,01 mg in 100 ccm) giebt sich in dem alkalisch gemachten Wasser in 16 bis 18 cm hohen Schichten durch eine auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nach kurzer Zeit eintretende Färbung noch deutlich zu erkennen. Als Bleilösung von bestimmtem Gehalt benutzt man daher eine Auflösung von 0,16 g Bleinitrat [$Pb(NO_3)_2$] in 1 Liter destillirten Wassers; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,1 mg Blei.

Die Ergebnisse der colorimetrischen Bestimmung des Bleies können selbstverständlich nur dann Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, wenn dabei mit grösster Sorgfalt alle anderen, durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung fällbaren, Metalle ausgeschlossen werden. Man darf daher unter keinen Umständen eisenhaltiges Filtrirpapier bei der obigen Bestimmung in Anwendung bringen.

Weil viele Wässer wenigstens Spuren von Eisen enthalten, so hat man bei der Wasseranalyse in der Regel das Blei zunächst als Schwefelblei abzuscheiden, bevor man zu der soeben erläuterten colorimetrischen Probe schreiten kann. Denselben Zweck erreicht man dadurch, dass man die Wässer alkalisch macht, die Abscheidung von Eisen, Thonerde, Kalk etc. durch Erwärmen im Dampfbade beschleunigt und die Flüssigkeiten durch schwedisches Filtrirpapier filtrirt.

Es ist indessen selbstverständlich, dass man das Blei auf obigem Wege direct in solchen Wässern bestimmen darf, welche sich bei der qualitativen Analyse als völlig frei von Eisen und allen anderen, in saurer und alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren, Metallen erwiesen haben.

2. Bestimmung des Kupfers.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren. 1 bis 5 Liter des kupferhaltigen Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und an einem staubfreien Orte unter Beobachtung der auf Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Man achtet darauf, dass die concentrirte Flüssigkeit nicht allzu sauer reagire und stumpft eventuell einen Theil der vorhandenen freien Säure mit Natriumcarbonat ab. Das Kupfer

wird alsdann aus der erwärmten Lösung durch Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man sammelt den gut abgesetzten Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem, destillirtem Wasser aus, trocknet Niederschlag und Filter, bringt den ersteren in einen Rose'schen Tiegel, verascht das letztere, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, fügt etwas reines Schwefelpulver hinzu und glüht das Gemenge, wie oben bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Bleies als Schwefelblei angegeben, einige Zeit im Wasserstoffstrome. Der so behandelte Niederschlag besteht aus Kupfersulfür, Cu_2S.

Berechnung: Wenn man die durch Wägen ermittelten Milligramme Kupfersulfür mit 0,798 ($Cu : Cu_2S = 126 : 158 = 0,798$) multiplicirt, so ergeben sich die denselben entsprechenden Milligramme Kupfer.

b) Colorimetrisches Verfahren. Das Kupfer kann in einer Auflösung des gefällten Schwefelkupfers in Salpetersäure, welche man durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreit hat, auch colorimetrisch mit Hülfe von Ferrocyankalium bestimmt werden, welches in sehr verdünnten Kupferlösungen eine rothe Färbung und nicht, wie in concentrirteren Kupferlösungen, einen alsbald zusammengehenden, braunrothen Niederschlag erzeugt.

Die zu prüfende Kupferlösung muss dem entsprechend verdünnt werden. Man verfährt im Uebrigen nach den in diesem Werke wiederholt erläuterten Principien der Colorimetrie.

Es versteht sich von selbst, dass man diesen Weg nur bei der Bestimmung minimaler Mengen von Kupfer mit Vortheil einschlagen wird.

Wir bemerken, dass bereits ein Milliontheil Kupfer (0,1 mg in 100 ccm) in dem Wasser durch Ferrocyankalium deutlich angezeigt wird. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten von bekanntem Gehalt an Kupfer bedient man sich bei den colorimetrischen Proben zweckmässig einer Auflösung von 1,976 g Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5H_2O$) im Liter; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,5 mg Kupfer.

Das Kupfer kann man natürlich auf colorimetrischem Wege auch direct in dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Wasser bestimmen, wenn das letztere andere Metalle, wie z. B. Eisen, nicht enthält, welche durch Ferrocyankalium ebenfalls gefällt werden.

3. Bestimmung des Zinks.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren. 1 bis 5 Liter des zinkhaltigen Wassers werden schwach mit Salzsäure angesäuert.

und unter Beobachtung der Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Wenn die concentrirte Flüssigkeit sehr sauer ist, stumpft man einen Theil der vorhandenen Mineralsäure mit Natriumcarbonat ab und fügt überschüssiges Natriumacetat hinzu, um an Stelle der freien Salzsäure freie Essigsäure zu setzen. Die Lösung, welche noch deutlich sauer reagiren, bezw. noch mit etwas Essigsäure angesäuert werden muss, sättigt man mit Schwefelwasserstoff, wodurch das Zink als weisses Schwefelzink gefällt wird. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst die darüber stehende klare Lösung durch ein Filter, bringt schliesslich auch den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit destillirtem Wasser aus, welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser und eine kleine Menge Essigsäure hinzugesetzt hat.

Der Niederschlag wird getrocknet und in einen Rose'schen Tiegel gebracht. Man verascht das Filter und vereinigt die Asche mit dem Niederschlage. Man fügt sodann reines Schwefelpulver hinzu und glüht das Gemisch einige Zeit im Wasserstoffstrome.

Berechnung: Der so behandelte Niederschlag besteht aus reinem Schwefelzink, ZnS. Multiplicirt man die durch Wägen ermittelten Milligramme Schwefelzinks mit 0,67 (Zn : Zn S = 65 : 97 = 0,67), so ergeben sich die entsprechenden Milligramme Zink.

b) Colorimetrisches Verfahren. Wenn es sich um sehr geringe Mengen von Zink handelt, empfiehlt es sich, dasselbe colorimetrisch mit Hülfe von Ferrocyankalium in der Auflösung des Schwefelzinkniederschlages in Salzsäure zu bestimmen, nachdem man daraus die überschüssige Säure durch Verdampfen verjagt und den Rückstand in einer geeigneten Menge Wasser aufgenommen hat. Ferrocyankalium ruft in stark verdünnten Zinksalzlösungen eine weisse Trübung hervor. Verschiedene Grade dieser Trübung lassen sich in mehreren Flüssigkeiten nur dann gut von einander unterscheiden, wenn man es mit nicht zu kleinen Flüssigkeitsvolumen zu thun hat. Man pflegt daher zu der obigen Zinkprobe, welche übrigens nach den in diesem Werke wiederholt erläuterten Principien der Colorimetrie ausgeführt wird, mindestens 200 ccm Flüssigkeit anzuwenden.

Unter den soeben erläuterten Bedingungen geben drei Milliontheile Zink (0,3 mg in 100 ccm) sich noch durch eine deutliche Trübung zu erkennen. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten von bestimmtem Gehalt an Zink bedient man sich bei den colorimetrischen Proben zweckmässig einer Auflösung von 4,415 g

Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7H_2O$) in 1 Liter Wasser; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 1 mg Zink.

Es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dass man die colorimetrische Zinkprobe auch direct mit dem zinkhaltigen, mit etwas verdünnter Essigsäure oder Salzsäure versetzten Wasser anstellen kann, vorausgesetzt, dass darin Verbindungen anderer Metalle nicht gelöst sind, welche mit Ferrocyankalium Niederschläge geben[1]).

XIV. Bestimmung des Arsens.

Wir haben an anderen Orten erörtert, dass Arsenverbindungen durch die Abwässer von Gerbereien, Färbereien und chemischen Fabriken in erheblichen Mengen in öffentliche Wasserläufe gelangen können. Man wird indessen die quantitative Bestimmung von Arsen nur ausführen, wenn bei der qualitativen Probe im Marsh'schen Apparate das Erscheinen starker Arsenspiegel die Anwesenheit grösserer Mengen von Arsen signalisirt.

Ausführung der Bestimmung:

Man dampft 1 bis 5 Liter des zu untersuchenden Wassers[2]) in einer geräumigen Porcellanschale auf etwa 200 ccm ein. Ist die concentrirte Flüssigkeit durch organische Substanzen gefärbt, so werden diese zunächst zerstört. Man setzt etwa 50 ccm arsenfreier, 10procentiger Salzsäure und in grammweisen Portionen chlorsaures Kalium unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe in die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit. Durch die hierbei frei werdende Chlorsäure, welche spontan in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure zerfällt, werden die vorhandenen organischen Stoffe vollkommen zerstört und arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt. Man unterhält den Oxydationsprocess durch zeitweilig gemachte Zusätze von chlorsaurem Kali so lange, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos und wasserhell geworden ist;

---

[1]) Bezüglich der colorimetrischen Zinkbestimmung siehe auch: A. J. C. Snyder, Berichte der deutsch. chem. Ges. 11, 939, (1878).

[2]) Hat man den durch die Abwässer einer gewerblichen oder industriellen Anstalt in einem öffentlichen Wasser entstehenden Schlamm auf Arsen zu untersuchen, so rührt man etwa 20 bis 50 g der trockenen Masse mit ca. 300 ccm heissen Wassers an, oxydirt vermittelst Salzsäure und Kaliumchlorat und verfährt im Uebrigen in der oben geschilderten Weise. Hierbei gehen auch aufgeschwemmte, in Wasser unlösliche Arsenverbindungen (Schwefelarsen) als Arsensäure in Lösung.

doch vermeidet man nach Möglichkeit einen zu grossen Ueberschuss an Kaliumchlorat. Wenn die Chlorentwickelung nachlässt, fehlt es bisweilen mehr an Salzsäure, als an chlorsaurem Kalium. Man spare deshalb die Säure nicht, sondern ersetze von Zeit zu Zeit den durch den Process und durch Verdampfen entstehenden Verlust an Salzsäure. Auch das verdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Ist die Flüssigkeit vollkommen wasserhell geworden, so dampft man nöthigenfalls unter weiterer Zugabe von Salzsäure — um überschüssiges Kaliumchlorat vollends zu zerstören — bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in heissem Wasser auf, säuert mit etwas Salzsäure an, filtrirt durch ein aschenfreies Filterchen, unter gehörigem Nachspülen mit destillirtem Wasser, in einen geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben, erwärmt im Wasserbade auf ca. 80° und leitet etwa eine Stunde lang Schwefelwasserstoff in die erwärmte Flüssigkeit. Das Wasserstoffgas stellt man aus Natriumsulfhydrat und Schwefelsäure in der unter den Reagentien für die Herstellung des reinen Schwefelwasserstoffwassers beschriebenen Weise dar. Hierauf nimmt man den Kolben aus dem Wasserbade, stellt ihn in kaltes Wasser und sättigt die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff durch weiteres Einleiten dieses Gases. Man verstopft den Kolben und lässt ihn über Nacht stehen.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird auf einem kleinen Filterchen gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser längere Zeit gut ausgewaschen, alsdann durch Uebergiessen mit einigen Cubikcentimetern einer erwärmten Schwefelammoniumlösung auf dem Filter in Lösung gebracht, das Filterchen mit möglichst wenig Ammoniak nachgewaschen und das Filtrat in einem Porcellanschälchen zur Trockne eingedampft. Man oxydirt den Rückstand durch wiederholtes Uebergiessen mit wenig rauchender Salpetersäure und Abdampfen und nimmt die im Schälchen zurückbleibenden Säuren (Arsensäure und Schwefelsäure) in einigen Tropfen Natronlauge auf, spült mit möglichst wenig Wasser in einen Porcellantiegel, reibt das Schälchen mit $^{1}/_{2}$ bis 1 g eines fein zerriebenen Gemenges von 2 Theilen Soda und 1 Theil Natronsalpeter aus, giebt diese ebenfalls in den Tiegel und trocknet dessen Inhalt durch Erhitzen im Dampfbade. Dann wird bei aufgelegtem Deckel über der Gasflamme zuerst ganz gelinde erwärmt, indem man die Flamme unter dem Tiegel hin und her bewegt, dann erhitzt man allmählich bis zum Schmelzen der Masse. Man lässt erkalten, löst die Schmelze in heissem Wasser und filtrirt durch ein angefeuchtetes Filterchen. Etwa vorhandenes Antimon

bleibt auf dem Filterchen als pyroantimonsaures Natrium zurück, während Arsen als arsensaures Natrium in das Filtrat übergeht. Dieses wird in einem geräumigen Becherglase mit Ammoniak und Magnesiamischung (siehe Reagentien) in nicht zu grossem Ueberschuss versetzt. Letztere wird unter Umrühren mit einem Glasstabe, ohne dabei die Wandung des Becherglases zu berühren, eingetröpfelt. Man lässt, gut bedeckt, 24 bis 48 Stunden in der Kälte stehen, bringt dann den aus Ammoniummagnesiumarseniat ($MgNH_4AsO_4$) bestehenden Niederschlag auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filterchen, wobei man das Filtrat zum Nachspülen benutzt, und wäscht mit Ammoniak (3 Theile Wasser auf 1 Theil 10procentige Ammoniakflüssigkeit) aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Opalescenz mehr zeigen. Der Niederschlag wird auf dem Filter bei 102 bis 103° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Da das Trocknen bis zur Gewichtsconstanz viel Zeit und häufiges Wägen beansprucht, so führt man die arsensaure Ammoniakmagnesia besser in Magnesiumpyroarseniat ($Mg_2As_2O_7$) über, indem man den Niederschlag möglichst vollständig auf ein Uhrglas bringt, das Filter mit Ammonnitratlösung tränkt, trocknet und dann vorsichtig in einem gewogenen Porcellantiegel verascht. Nach dem Wiedererkalten des Tiegels giebt man auch den Niederschlag in denselben, erhitzt zunächst im Luftbade bei 130°, dann etwa zwei Stunden lang bei allmählich gesteigerter Hitze auf einem Asbestteller und glüht schliesslich über der freien Flamme. Das Verfahren wird sehr abgekürzt, wenn man den Niederschlag in einem Rose'schen Tiegel etwa während 10 Minuten im langsamen Sauerstoffstrome erhitzt und zum Schlusse heftig glüht. Man lässt den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung: Wägt man das Arsen als arsensaure Ammoniakmagnesia, so hat man von dem Gewicht derselben dasjenige des Filters abzuziehen und den erhaltenen Werth mit 0,635 zu multipliciren ($As_2O_5 : 2\,MgNH_4AsO_4 = 230 : 362 = 0{,}635$); bringt man das Arsen aber als Magnesiumpyroarseniat zur Wägung, so hat man das gefundene Gewicht derselben mit 0,743 zu multipliciren ($As_2O_5 : Mg_2As_2O_7 = 230 : 310 = 0{,}743$), um das Gewicht des Arsens als Arsensäure (As_2O_5) zu erhalten, welches in der zum Versuche angewandten Menge Wassers (Schlammes) enthalten war.

XV. Bestimmungen des Chlors.

Das Chlor kommt immer als Haloidsalz an Metalle, und zwar meist an Natrium gebunden in den natürlichen Wässern vor und lässt sich darin leicht titrimetrisch nach den Methoden von Mohr und Volhard bestimmen. Wir beschreiben im Folgenden die soeben erwähnten beiden Verfahren und im Anschluss daran auch die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors, welche zuweilen zur Controle der titrimetrischen Verfahren bei Wasseranalysen ausgeführt wird, oder, wenn es sich um die Chlorbestimmung mit organischer Substanz stark verunreinigter Wässer handelt, bei welchen die maassanalytischen Verfahren weniger zuverlässige Resultate geben[1]).

1. Methode von Mohr.

Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Chlors aus dem mit einer kleinen Menge chlorfreien, neutralen Kaliumchromats versetzten Wasser durch eine titrirte, neutrale Silbernitratlösung. Es wird dadurch zunächst nur weisses Chlorsilber abgeschieden und das später beim Einfallen eines Tropfens der titrirten Silberlösung gleichzeitig entstehende braunrothe, unlösliche Silberchromat wird beim Umrühren der Flüssigkeit alsbald in weisses Chlorsilber verwandelt, so lange noch Chlormetalle in Auflösung vorhanden sind. Eine sehr geringe Menge von Silberchromat färbt den Niederschlag schwach röthlich. Das Andauern dieser Färbung zeigt daher in scharfer Weise an, dass die Zersetzung der in Lösung befindlichen Chlormetalle durch die titrirte Silberlösung soeben beendigt ist. Aus der verbrauchten Menge der letzteren ergiebt sich der Gehalt des geprüften Wassers an Chlor.

Ausführung des Versuches:

Man misst mit einer Pipette 50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers ab, bringt sie in ein Becherglas und versetzt mit zwei bis drei Tropfen einer neutralen, chlorfreien Kaliumchromatlösung

---

[1]) Für die Chlorbestimmung in Schmutzwässern eignet sich der Glührückstand. Derselbe wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt, auf ein bestimmtes Volum verdünnt und in einem aliquoten Theil desselben das Chlor titrirt.

(1 : 10). Darauf lässt man unter Umrühren mit einem Glasstabe von der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette hinzufliessen, bis der anfangs weisse Niederschlag eine beim Umrühren mit einem Glasstabe nicht mehr verschwindende, schwach röthliche Färbung annimmt.

Berechnung: 1 ccm der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung fällt 0,00355 g Chlor. Multiplicirt man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 0,00355, so erfährt man den Chlorgehalt der in Anwendung gekommenen Menge Wassers; man berechnet denselben auf 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

50 ccm Wasser Nr. I gebrauchten 2,9 ccm $^1/_{10}$ normaler Silberlösung und enthielten somit

$$2,9 \times 0,00355 = 0,010295 \text{ g Chlor};$$

100 000 Theile des Wassers enthielten folglich:

$$\frac{0,010295 \times 100\,000}{50} = 20,59 \text{ Theile Chlor.}$$

2. Methode von Volhard[1]).

Aus einer mit etwas Eisenalaun (Kalium-Ferrisulfat) versetzten, mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösung wird durch eine Lösung von Rhodankalium oder Rhodanammonium zunächst Silberrhodanid als weisser Niederschlag gefällt; später entsteht gleichzeitig lösliches Ferrirhodanid, dessen Bildung durch das Auftreten rother Wolken in der Flüssigkeit angezeigt wird. Das Ferrirhodanid wird unter Bildung von Rhodansilber zersetzt; die erwähnten rothen Wolken verschwinden daher alsbald, so lange noch aufgelöstes Silbersalz vorhanden ist. Sobald aber die Ausfällung des Silbers vollständig geworden ist, bleibt das durch den nächsten einfallenden Tropfen der Rhodanlösung gebildete Ferrirhodanid beständig und färbt die Flüssigkeit nunmehr dauernd roth. Das Vorhandensein eines grossen Ueberschusses freier Salpetersäure beeinträchtigt die Intensität dieser Farbreaction; dem nachtheiligen Einfluss grösserer Mengen freier Säure lässt sich indessen durch einen vermehrten Zusatz von Eisenalaun in Etwas entgegenwirken. Soll die soeben erläuterte Zersetzung zwischen dem gelösten Silbersalz und Rhodanammonium, deren Ende durch die Bildung von Ferrirhodanid angezeigt wird, regelmässig verlaufen, so darf die Flüssigkeit nicht salpetrige Säure enthalten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Rhodan-

[1]) Liebig's Annalen 190, 24.

wasserstoffsäure bezw. Ferrirhodanid einwirkt. Die Flüssigkeit darf ferner nicht erhitzt werden, da bei höherer Temperatur auch die Salpetersäure Ferrirhodanid zersetzt und mithin die dadurch bedingte Färbung der Lösung zerstört. Beachtet man diese Verhältnisse, so kann man mit einer Rhodanammoniumlösung von bekanntem Wirkungswerth, unter Anwendung von Eisenalaun als Indicator, in einer sauren Silberlösung sicher und genau die Menge des vorhandenen Silbers bestimmen.

Wenn eine Lösung von Ferrirhodanid auf darin suspendirtes Chlorsilber einwirkt, so werden kleine Antheile des letzteren unter gleichzeitiger Bildung von Ferrichlorid zu Rhodansilber zersetzt. Diese Umwandlung geht indessen nur sehr langsam von statten[1]).

Wenn man daher aus der Lösung eines Metallchlorides das Chlor durch überschüssige, titrirte Silberlösung als Chlorsilber fällt und den zur Zersetzung der Chloride nicht verwandten Antheil der Silberlösung auf die soeben erläuterte Weise durch Titriren mit Rhodanammonium ermittelt, so ergiebt sich die zur Fällung der Chloride verwandte Menge der titrirten Silberlösung und daraus die in der untersuchten Flüssigkeit vorhandene Menge Chlor.

Man kann mithin die Reaction von Rhodanammonium auf Silberlösung auch zur titrimetrischen Bestimmung des Chlors in Haloidsalzen verwenden. Man bedarf dazu einer titrirten Rhodanammoniumlösung und einer titrirten Silberlösung, welche scharf auf einander einstehen, so dass genau gleiche Volume beider Lösungen durch einander zersetzt werden.

Die wenn auch sehr langsam erfolgende Wechselwirkung zwischen Ferrirhodanid und Chlorsilber bedingt, dass die Endreaction in diesem Falle etwas schwieriger als bei Abwesenheit von Chlorsilber zu erkennen ist, dass zum Zurücktitriren gewöhnlich etwas zu viel Rhodanammonium verwandt und in Folge dessen etwas zu wenig Chlor gefunden wird. Der aus dieser Quelle stammende Fehler fällt um so mehr ins Gewicht, je geringer die Chlormengen sind, welche man mittelst des obigen Verfahrens zu bestimmen hat.

Behufs möglichster Verminderung dieses Fehlers muss man rasch arbeiten und es, sobald die Endreaction nahezu erreicht ist, vermeiden, den Niederschlag von Chlorsilber durch unnöthiges Schütteln oder Aufrühren in vielfache Berührung mit den Flüssigkeitstheilchen zu bringen.

---

[1]) Siehe die umstehend citirte Abhandlung S. 25.

Wir haben es bei der Bestimmung relativ geringer Mengen von Chlor, wie sie in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommen, zweckmässig gefunden, nicht allzu viel Eisenalaun als Indicator hinzuzufügen und demgemäss auch den Zusatz der Salpetersäure zu beschränken.

Die Ausführung der Chlorbestimmung mittelst des Volhard'schen Verfahrens bei der Wasseranalyse gestaltet sich wie folgt:

50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem Kolben je nach dem grösseren oder geringeren Chlorgehalt mit 3 oder 5 oder 10 ccm u. s. f. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung versetzt. Man schüttelt, damit das gebildete Chlorsilber sich zu Flocken vereinige und möglichst zu Boden setze. Alsdann fügt man auf je 50 ccm Wasser mindestens fünf Tropfen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, völlig chlorfreien Eisenalaunlösung und so viel concentrirte, reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure hinzu, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet. Darauf lässt man aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette $^1/_{10}$ normale Rhodanammoniumlösung unter fortwährendem Umschwenken möglichst rasch hinzutropfen, bis die Flüssigkeit eine lichtgelbbräunliche Farbe annimmt, welche sich bei ruhigem Stehen etwa zehn Minuten lang unverändert hält.

Berechnung: Von der Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Silberlösung wird die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung abgezogen und die Differenz mit 0,00355 multiplicirt (vergl. die vorige Methode). Man erfährt dadurch den Chlorgehalt der zu dem Versuch angewandten Wassermenge[1]), welcher auf 100 000 Theile Wasser bezogen wird.

Beispiel.

100 ccm Wasser erforderten, nach obiger Weise behandelt, 5 ccm $^1/_{10}$ normaler Silberlösung und 1,7 ccm normaler Rhodanammoniumlösung, entsprechend:

$$5 - 1{,}7 = 3{,}3 \times 0{,}00355 = 0{,}01171 \text{ g Chlor};$$

100 000 Theile des Wassers enthalten daher:

$$\frac{0{,}01171 \times 100\,000}{100} = 11{,}71 \text{ Theile Chlor.}$$

---

[1]) Wünscht man den Chlorgehalt durch die entsprechende Menge Kochsalz auszudrücken, so multiplicirt man die Theile Chlor mit 1,648 (Na Cl : Cl = 58,5 : 35,5 = 1,648). Vergl. auch Seite 112.

3. Gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors.

Man führt dieselbe aus, indem man 500 bis 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers unter strenger Beobachtung der auf Seite 71 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eindampft. Die Anwendung einer nicht zu geringen Wassermenge zum Versuch ist zumal erforderlich, wenn es sich um eine Controlbestimmung handelt, oder wenn das Chlor in chlorarmen Wässern gewichtsanalytisch bestimmt werden soll. Man säuert die concentrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure an, indem man darauf achtet, dass bei der unter Aufbrausen von Kohlensäure erfolgenden Zersetzung etwa abgeschiedenen Calciumcarbonats keine Verluste durch Verspritzen entstehen. Man filtrirt, wäscht das Filter sorgfältig mit destillirtem Wasser aus und versetzt das Filtrat mit Silbernitrat im geringen Ueberschuss. Den sich abscheidenden Niederschlag von Chlorsilber bringt man durch gelindes Erwärmen und Umrühren mit einem Glasstabe zum Absetzen. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit destillirtem Wasser aus, so lange das Filtrat noch durch Salzsäure getrübt wird, oder, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, einen glühbeständigen Rückstand hinterlässt. Man trocknet den Niederschlag auf dem Filter, zweckmässig im Dampfapparate, trennt ihn danach möglichst vollständig von dem Filter, bringt ihn in einen Porcellantiegel und verascht das zusammengefaltete Filter auf dem Deckel des Tiegels. Auf die erkaltete Asche bringt man einen Tropfen concentrirter Salpetersäure, um darin vorhandene Partikelchen von reducirtem Silber in Silbernitrat überzuführen, und fügt nach Einwirkung der Salpetersäure behufs Umwandlung des gebildeten Silbernitrats in Chlorsilber ein wenig Salzsäure hinzu. Man verjagt den Ueberschuss der beiden Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, setzt den Deckel auf den Tiegel und glüht, bis das Chlorsilber soeben niedergeschmolzen ist. Man lässt den Tiegel sodann im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung: Multiplicirt man das Gewicht des Chlorsilbers mit 0,247 ($Cl : AgCl = 35{,}5 : 143{,}5 = 0{,}247$), so erfährt man den Chlorgehalt der zum Versuch verbrauchten Wassermenge; man berechnet denselben für 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

800 ccm Wasser gaben nach obigem Verfahren 0,1136 g Chlorsilber, entsprechend:

$$0,1136 \times 0,247 = 0,02806 \text{ g Chlor};$$

100000 Theile enthielten daher:

$$\frac{0,02806 \times 100000}{800} = 3,51 \text{ Theile Chlor.}$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Chlorbestimmungen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors giebt bei sorgfältiger Ausführung absolut richtige Resultate; sie hat jedoch den beiden Titrirverfahren gegenüber den Nachtheil des dazu erforderlichen grösseren Zeitaufwandes und Wasserverbrauchs.

Bei jeder Titrirmethode hat man von einer der dabei in Anwendung kommenden titrirten Lösungen einen Ueberschuss anzuwenden, um die Endreaction auf irgend eine Weise hervorzurufen. Dieser Ueberschuss ist gewöhnlich so gering, dass er vollständig vernachlässigt werden darf, so lange grössere Mengen irgend einer titrirbaren Verbindung zum Versuch angewandt werden. Wenn man aber sehr kleine Mengen einer solchen Verbindung auf diesem Wege bestimmt, so wird selbst bei äusserst scharfen Endreactionen der betreffende Ueberschuss zu einer Fehlerquelle. Der sich daraus ergebende Fehler ist bei allen directen Titrirverfahren, bei welchen eine in Lösung vorhandene Verbindung mittelst einer einzigen titrirten Lösung bestimmt wird, positiv; negativ aber bei allen indirecten Titrirverfahren, bei welchen der von irgend einer titrirten Lösung zum Versuch angewandte Ueberschuss durch eine zweite titrirte Lösung zurückgemessen wird. Wenn es sich um die Bestimmung sehr kleiner Mengen handelt, werden also im ersten Falle etwas zu hohe und im zweiten Falle etwas zu niedrige Resultate gefunden. Der erwähnte Fehler lässt sich durch Uebung verringern, da diese dazu führt, die Endreaction immer schärfer, d. h. bei Anwendung eines immer kleineren Ueberschusses zu erkennen; vollkommen vermeiden lässt sich aber der soeben erläuterte Uebelstand auch dadurch nicht.

Das Mohr'sche Verfahren ermittelt die in einer Lösung eines Haloidsalzes vorhandene Menge Chlor durch directe, das Volhard'sche Verfahren durch indirecte Titrirung; es ist daher natürlich, dass zumal bei der Anwendung auf Wässer, welche arm an Chloriden sind, die Mohr'sche Methode etwas zu hohe und

die Volhard'sche Methode etwas zu niedrige Resultate giebt. Bei dem Volhard'schen Verfahren gesellt sich zu dieser Fehlerquelle eine zweite, welche bereits bei der Beschreibung der Methode erörtert ist, auf der Wechselwirkung zwischen Silberchlorid und Ferrirhodanid beruht und ebenfalls eine Verringerung des Versuchsergebnisses zur Folge hat. Dass in stark verdünnten Lösungen thatsächlich das Mohr'sche Verfahren etwas zu hohe und die Volhard'sche Methode etwas zu niedrige Resultate giebt, hat Eug. Sell[1]) bereits vor einiger Zeit experimentell dargethan; die Grösse der hierbei in Frage kommenden Fehler ist aus den später mitgetheilten Zahlen zu ersehen.

Das Volhard'sche Verfahren hat aber vor der Mohr'schen Methode den Vorzug voraus, dass es das Arbeiten mit sauren Flüssigkeiten ermöglicht, während das Mohr'sche Verfahren die Anwendung neutraler Lösungen erfordert. Messel[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Mohr'sche Methode bei Anwesenheit von schwefliger Säure nicht brauchbar ist, da die Endreaction erst dann eintritt, wenn alle schweflige Säure als Silbersulfit gefällt ist. Die natürlichen Wässer enthalten fast niemals schweflige Säure; dieser Umstand verdient jedoch bei der Chlorbestimmung in gewissen Abwässern Beachtung.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass in der Regel genauere Resultate erhalten werden, wenn man grössere Mengen des Ausgangsmaterials der Analyse unterwirft, ist von verschiedenen Seiten der Vorschlag gemacht worden, zu den Chlortitrirungen mindestens 200 ccm Wasser zu verwenden. Wir vermögen diesem Vorschlage aus folgenden Gründen nicht beizupflichten.

Bei der Mohr'schen Methode kommt die Endreaction zu Stande, indem ausgeschiedenes Silberchromat sich mit den in der Lösung vorhandenen Chloriden zu Chlorsilber umsetzt. Diese Umwandlung vollzieht sich um so langsamer und unsicherer, je grösser das Flüssigkeitsvolum ist, in welchem die letzten Reste der gelösten Chloride sich vertheilt befinden. Ferner lässt sich bei der Mohr'schen Methode die durch Spuren gebildeten Silberchromats bewirkte Färbung des Niederschlages, bei der Volhard'schen Methode die durch Spuren gebildeten Ferrirhodanids bewirkte Färbung der Lösung weit leichter und schärfer in geringen, als grösseren Flüssigkeitsvolumen wahrnehmen; es sind das Umstände,

---

[1]) Separatabdruck aus den Mittheilungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes. Bd. I, S. 13 des Separatabdruckes.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1873, S. 183.

welche bei Minimalbestimmungen sehr wohl Beachtung verdienen. Der aus Anwendung eines grösseren Wasserquantums sich ergebende Vortheil, welcher zumal darin besteht, dass bei dem Verbrauch einer grösseren Menge der einen oder anderen titrirten Lösung ein geringer Beobachtungsfehler nicht so schwer ins Gewicht fällt, wird durch die geschilderten Nachtheile nach unserer Ansicht reichlich aufgewogen. Es erscheint daher angezeigt, nach wie vor zu der titrimetrischen Bestimmung des Chlors bei der Wasseranalyse 50 und höchstens 100 ccm Wasser zu verwenden. Will man die Genauigkeit der Chlortitrirungen wirklich erhöhen, so empfiehlt es sich, 200 bis 500 ccm Wasser auf 50 bis 100 ccm einzudampfen und das Chlor nach einem der beiden obigen Verfahren in der concentrirten Flüssigkeit zu titriren.

Um weiter zu erläutern, inwieweit unter normalen Verhältnissen die Ergebnisse des Mohr'schen und des Volhard'schen Verfahrens bei Anwendung beider auf stark verdünnte Metallchloridlösungen mit der Wirklichkeit übereinstimmen, haben wir von geschickten, aber nicht besonders auf die beiden Methoden eingeübten Experimentatoren eine Reihe von Titrirungen in verdünnten Kochsalzlösungen von bestimmtem Gehalt ausführen lassen. Dabei haben sich die folgenden Resultate ergeben:

Angewandte Cubikcentimeter der Lösung	enthaltend Milligramme Chlor	Nach Mohr				Nach Volhard			
		Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100 000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.	Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100 000 Theilen.	= Procente der wirklich
1. Kochsalzlösung, enthaltend 20 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,6	9,23	18,46	92
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,7	9,585	19,17	9
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,7	9,585	19,17	9
50	10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,6	9,23	18,46	9
2. Kochsalzlösung, enthaltend 15 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
50	7,5	2,15	7,633	15,266	101,77	1,85	6,568	13,136	8
50	7,5	2,15	7,633	15,266	101,77	1,65	5,858	11,716	7
50	7,5	2,1	7,455	14,91	99,4	1,65	5,858	11,716	7
50	7,5	2,1	7,455	14,91	99,4	1,7	6,035	12,07	8

…centimeter der Lösung	enthaltend Milligramme Chlor	Nach Mohr				Nach Volhard			
		Gebrauchte Cubikcentimeter der 1/10 normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.	Gebrauchte Cubikcentimeter der 1/10 normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.
3. Kochsalzlösung, enthaltend 10 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
0	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,2	4,26	8,52	85,2
0	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,15	4,082	8,164	81,64
0	5	1,45	5,147	10,294	102,94	1,1	3,905	7,81	78,1
0	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,2	4,26	8,52	85,2
4. Kochsalzlösung, enthaltend 5 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,3	1,065	2,13	42,6
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,3	1,065	2,13	42,6
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,45	1,597	3,194	63,88
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,4	1,42	2,84	56,8
00	5	1,5	5,325	5,325	106,5	0,9	3,195	3,195	63,9
00	5	1,45	5,147	5,147	102,94	1	3,55	3,55	71
00	5	1,5	5,325	5,325	106,5	0,7	2,485	2,485	49,7
00	5	1,5	5,325	5,325	106,5	1	3,55	3,55	71
5. Kochsalzlösung, enthaltend 2,5 Theile Chlor in 100 000 Theilen Wasser.									
50	1,25	0,35	1,243	2,486	99,4	0,25	0,89	1,78	71,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,3	1,065	2,13	85,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,25	0,89	1,78	71,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,3	1,065	2,13	85,2
00	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,45	1,598	1,598	63,92
00	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,4	1,42	1,42	56,80
00	2,5	0,75	2,662	2,662	106,48	0,5	1,775	1,775	71,0
00	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,5	1,775	1,775	71,0
6. Kochsalzlösung, enthaltend 1 Theil Chlor in 100 000 Theilen Wasser.									
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	0,1	0,355	0,71	71
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	—	—	—	—
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	—	—	—	—
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	0,05	0,177	0,354	35,4
100	1	0,4	1,42	1,42	142	0,1	0,355	0,355	35,5
100	1	0,4	1,42	1,42	142	—	—	—	—
100	1	0,4	1,42	1,42	142	—	—	—	—
100	1	0,4	1,42	1,42	142	0,05	0,177	0,177	17,7

Durch die vorstehenden Zahlen finden die bezüglich der Fehlerquellen der Methoden von Mohr und Volhard angestellten theoretischen Erörterungen eine weitere experimentelle Begründung. Gleichzeitig ersieht man daraus, dass geringere Mengen Chlor als 2,5 Theile in 100000 Theilen Wasser sich selbst mit Hülfe des Mohr'schen Verfahrens direct nicht mehr mit genügender Sicherheit bestimmen lassen und dass die Methode von Volhard schon bei einem erheblich höheren Chlorgehalt beträchtlich zu niedrige Werthe liefert. Will man daher in chlorärmeren Wässern das Chlor durch Titriren bestimmen, so ist eine vorherige Concentration durch Eindampfen unerlässlich. Diese Vorsichtsmaassregel ist um so mehr angezeigt, wenn man sich zur Chlorbestimmung der Methode von Volhard bedienen will.

XVI. Bestimmungen der Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann aus ihrer Auflösung nicht in Verbindung mit einer Base als unlöslicher Niederschlag von constanter Zusammensetzung abgeschieden werden. Die Methoden zur Bestimmung derselben bezwecken daher entweder die Isolirung der freien Säure (Bestimmung durch Destillation), die Verdrängung derselben durch bestimmte Mengen feuerbeständiger Säuren oder saurer Salze (Bestimmung aus dem Glühverlust, durch Schmelzen der Nitrate mit Kieselsäure, Kaliumbichromat, Borax), die Ueberführung derselben in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Ammoniak, Stickoxyd), oder sie erschliessen die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung, welche sie auf oxydirbare Verbindungen, wie Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür, Chromoxyd, Indigo u. s. f., ausübt.

Bei der Mehrzahl der auf den genannten Principien beruhenden Methoden üben fremde, gleichzeitig vorhandene chemische Verbindungen und unter ihnen besonders organische Körper einen nachtheiligen Einfluss aus; bei anderen Verfahren sind die vorzunehmenden Operationen sehr complicirte und wieder andere erfordern zu ihrer Ausführung einen beträchtlichen Zeitaufwand und bedeutende äussere Hülfsmittel.

Nitrate finden sich zumal in verunreinigten Wässern und kommen darin gewöhnlich zusammen mit einer grösseren Anzahl anderer mineralischer und organischer Verbindungen vor; dadurch gestalten sich bei der Wasseranalyse die Verhältnisse für die Salpetersäurebestimmung besonders ungünstig.

Die Bestimmung keiner anderen Substanz hat so wie die Bestimmung der Salpetersäure im Verlaufe der letzten 20 Jahre andauernd die Aufmerksamkeit der chemischen Analytiker zu fesseln vermocht. Zahlreiche Modificationen der vorhandenen Methoden, wie auch neue Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure sind in Vorschlag gebracht worden. Es würde weit über den Rahmen unseres Werkes hinausgehen, wenn wir alle diese Vorschläge einer eingehenden Besprechung unterziehen wollten. Wir verweisen daher diejenigen, welche sich weiter für die stattgehabte Discussion interessiren, auf die zumal in den Zeitschriften für analytische Chemie und für angewandte Chemie abgedruckten bezüglichen Abhandlungen. Bei dem Studium derselben ist allerdings zu berücksichtigen, dass die darin angeführten Unterschiede zwischen den Ergebnissen verschiedener Methoden des Oefteren weit mehr auf die verschiedene subjective Geschicklichkeit der betreffenden Experimentatoren zurückzuführen, als im Wesen der betreffenden Methoden begründet sind.

Den in diesem Werke verfolgten Zwecken entspricht ein analytisches Verfahren nur dann, wenn genau festgestellt ist, ob und inwieweit die Resultate desselben mit der Wirklichkeit übereinstimmen, und wenn die bei der Ausführung desselben innezuhaltenden, zur Erlangung sicherer Resultate erforderlichen Bedingungen von einem geschickten Experimentator leicht zu erfüllen sind, ohne dass dieser nöthig hat, sich längere Zeit auf die betreffende Methode besonders einzuüben.

Wenn immer es sich um eine allgemeinere Ausführung analytischer Bestimmungen handelt, sind einfache, mit kleinen Fehlern von bekannter Tragweite behaftete Verfahrungsweisen complicirteren Methoden entschieden vorzuziehen, die, von besonders eingeübten Experimentatoren gehandhabt, zwar diese Fehler vermeiden, andererseits aber Fehlerquellen bergen, welche die Zuverlässigkeit der von nicht besonders eingeübten Experimentatoren ermittelten Resultate entschieden beeinträchtigen.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet, haben die in der dritten Auflage dieses Werkes beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure nach Schulze-Tiemann, Crum-Lunge und Marx-Trommsdorff bei allen erneuten Untersuchungen innerhalb der für ihre Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit bei der Wasseranalyse früher festgestellten Grenzen sich durchaus bewährt. Wir bringen daher die frühere Beschreibung dieser Methoden in der neuen Auflage nahezu unverändert zum Abdruck. Dagegen haben wir von einer Wiederaufnahme der Methode von

Schlösing-Reichardt, deren Ausführung immerhin mit einiger Umständlichkeit und Schwierigkeit verknüpft ist, abgesehen und an deren Stelle zwei von Ulsch stammende Methoden der Salpetersäurebestimmung gesetzt, welche beide auf das Princip der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak begründet sind und bei leichter, einfacher Ausführung nach unseren Erfahrungen zuverlässige Resultate liefern.

Wir werden unter den „Bemerkungen zu den Salpetersäurebestimmungen" die Tragweite und die Fehlerquellen der obigen Methoden erörtern und im Anschluss daran die Gründe darlegen, welche uns bestimmt haben, von der Aufnahme anderer Verfahren der Salpetersäurebestimmung in das vorliegende Werk Abstand zu nehmen.

1. Methode von Schulze-Tiemann[1]).

Bei diesem Verfahren wird das unter der Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür aus den Nitraten entwickelte Stickoxyd in einem Eudiometer über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus dem dabei erhaltenen Stickoxydvolum erschlossen. Der Versuch wird zweckmässig auf folgende Weise ausgeführt:

100 bis 300 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalimetallcarbonaten in ein circa 150 ccm fassendes Rundkölbchen *A* (Fig. 13) gebracht.

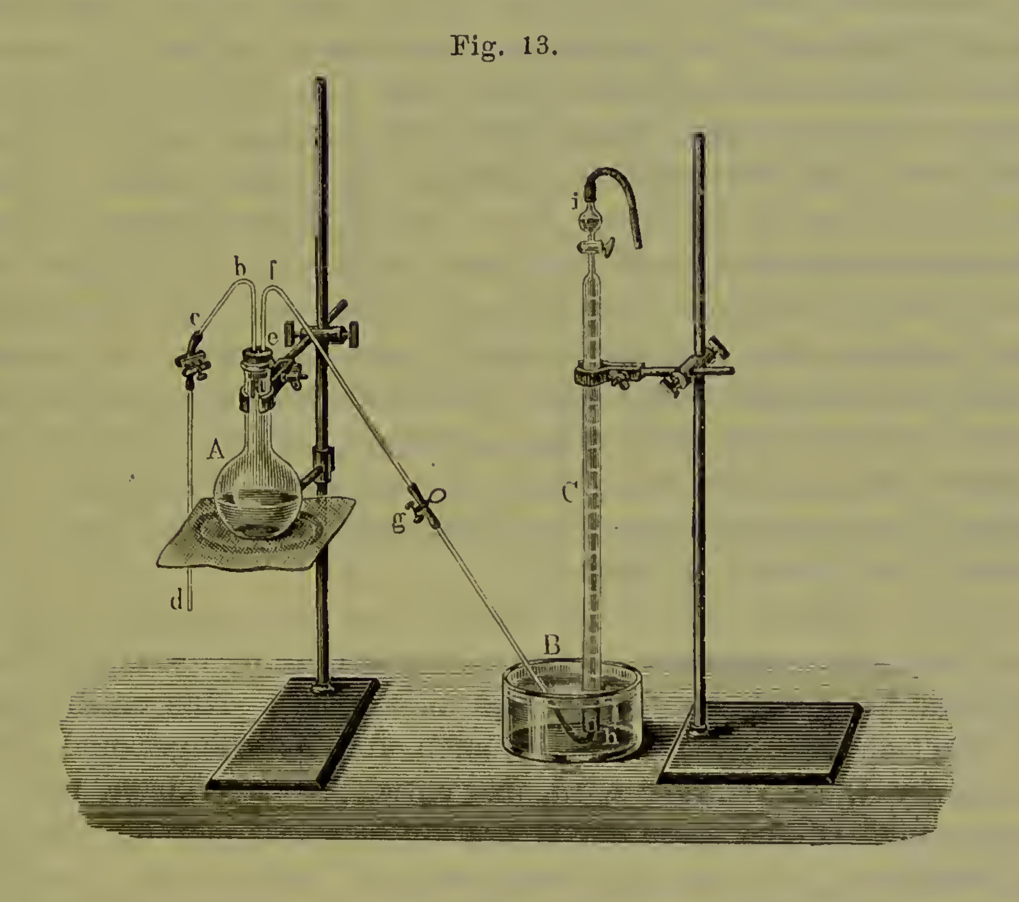
Nitrate gehen in den beim Einkochen sich bildenden Niederschlag nicht über. Es ist daher nicht nöthig, die Theile desselben, welche fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, vollständig in den Zersetzungskolben zu bringen, sondern es genügt, die Schale einige Male mit wenig heissem, destillirtem Wasser auszuwaschen. Der Zersetzungskolben *A* ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren, *abc* und *cfg*, befinden. Die erste ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Stopfen hervor; die zweite Röhre schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch enge Kautschukschläuche mit den Glasröhren *cd* und *gh* verbunden und an diesen Stellen

[1]) Siehe: Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1870) 9, 401, und Tiemann, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. (1873) 6, 1041.

durch Quetschhähne oder Klemmschrauben verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *g h* ist ein Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine mit frisch ausgekochter und unter Luftabschluss erkalteter, 10procentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das zu prüfende Wasser in dem Kochfläschchen noch weiter ein und bringt nach einiger Zeit das untere Ende des Entwickelungsrohres *c f g h* in die Natronlauge, so

Fig. 13.



dass die aus dem Rohre entweichenden Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit streichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. Sobald durch Kochen die Luft vollständig entfernt worden ist, steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei *g* den Quetschhahn auf und lässt die Wasserdämpfe durch *a b c d* entweichen, bis nur noch circa 10 ccm Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst Klemmschraube und spritzt die Röhre *c d* mit ausgekochtem Wasser voll. In dem Kautschukschlauche bei *c*

bleibt leicht ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern und Heben der Röhre *d* entfernen muss. Man schiebt nun die offene Messröhre *C* über das untere Ende des Entwickelungsrohres *efgh*, so dass dieses 2 bis 3 cm in jene hineinragt, saugt unter Benützung eines Kautschukschlauches die Natronlauge so weit empor, dass der Kugelbehälter *i* theilweise damit angefüllt ist und schliesst die Röhre *C* mittelst des Glashahns ab.

Man wartet einige Minuten, bis sich im Inneren des Kolbens *A* ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen giebt. Inzwischen giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 10 ccm Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, öffnet die Klemmschraube bei *c* und lässt vorsichtig etwa 10 ccm von der Lösung einsaugen. Die letztere entfernt man aus der Röhre *abcd*, indem man zweimal 5 bis 10 ccm Salzsäure nachsteigen lässt. Man bemerkt häufig bei *b* eine kleine Gasblase; gewöhnlich besteht dieselbe aus Salzsäuregas, welches bei dem obwaltenden geringen Druck sich aus der stark salzsauren Flüssigkeit entwickelt; sie verschwindet meist vollständig, sobald der Druck im Inneren der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme zuerst sehr gelinde, bis die Kautschukschläuche bei *c* und *g* anfangen, sich aufzublähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei *g* durch Daumen und Zeigefinger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach *C* übersteigen. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr vermehrt. Das zuletzt reichlich entwickelte Salzsäuregas wird mit eigenthümlich knatterndem Geräusch von der Natronlauge heftig absorbirt; ein Zerschlagen der Entwickelungsröhre ist indessen nicht zu befürchten, wenn man Sorge getragen hat, das untere Ende derselben, wie angegeben, mit Kautschuk zu umhüllen.

Es kommt häufig vor, dass im Verlaufe des Versuches die Entwickelung von Stickoxyd nachlässt, obschon die dunkle Farbe der Eisenchlorürlösung auf die Anwesenheit noch erheblicher Mengen dieses Gases in dem Zersetzungskolben hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff ist die vollständige Austreibung des Stickoxyds unter allen Umständen ohne Schwierigkeit zu erreichen. Der

Kunstgriff besteht darin, dass man die Operation unterbricht, wenn nur noch spärlich Gas entbunden wird, indem man den Quetschhahn bei *g* aufsetzt, die Flamme entfernt und den Kolben abkühlen lässt. Durch Verringerung des Druckes im Inneren des Kolbens *A* wird das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxydgas frei. Man lässt jetzt wieder etwas Salzsäure nachfliessen und führt das entbundene Gas durch erneutes Erhitzen in die Messröhre über. Es empfiehlt sich überhaupt, den beschriebenen Kunstgriff auszuführen, sobald man das vorwiegende Uebertreten von Salzsäure beobachtet, und ihn so oft anzuwenden, als noch eine Zunahme des entwickelten Stickoxydgasvolums erkennbar ist.

Nach dem vollständigen Uebertreiben des Stickoxyds entfernt man die Röhre *gh* aus der Messröhre *C*, löscht die Flamme aus, reinigt den Zersetzungsapparat durch Ausspülen mit salpetersäurefreiem Wasser und kann ihn alsdann ohne Weiteres zu einem neuen Versuche verwenden.

Die Röhre *C* wird in einen hohen Glascylinder gebracht, welcher so weit mit kaltem Wasser, am besten von 15 bis 18° C. gefüllt ist, dass sie darin vollständig untergetaucht werden kann. Das Ueberführen geschieht mit Hülfe eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porcellanschälchens oder Uhrglases.

Nach 15 bis 20 Minuten prüft man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers (Celsius) und notirt den Barometerstand. Darauf zieht man die graduirte Röhre *C* an dem Kugelbehälter *i* senkrecht so weit aus dem Wasser, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Röhre genau dasselbe Niveau hat, und liest das Volum des Gases ab.

Es ist durchaus nothwendig und Hauptbedingung für das Gelingen des Versuches, dass man anfänglich jede Spur von Luft durch die entwickelten Wasserdämpfe aus dem Apparate verdrängt; auch dürfen die zur Zersetzung angewandten Quantitäten von Eisenchlorür und Salzsäure die oben angegebenen Mengen nicht bedeutend übersteigen, da wenig Stickoxyd aus einer grossen Flüssigkeitsmenge durch Erhitzen nur schwierig vollständig auszutreiben ist.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man bei dem Ablesen des Barometerstandes und der Tension geringe Bruchtheile eines Millimeters vernachlässigen kann, ohne einen irgendwie erheblichen Fehler zu begehen.

Der Raum, welchen die einem Milligramm Salpetersäure entsprechende Menge Stickoxyd bei 0° C. und 760 mm Barometerstand einnimmt, beträgt 0,41 ccm; benutzt man daher eine enge

wenn möglich in $^1/_{20}$ ccm getheilte, graduirte Röhre zum Auffangen und Messen des Stickoxyds, so sind noch Bruchtheile von Milligrammen Salpetersäure nach diesem Verfahren zu bestimmen. Die bei der obigen Zersetzung der Nitrate in Anwendung kommende Salzsäure enthält häufig sehr geringe Mengen von Luft gelöst, was zur Folge hat, dass Spuren von Stickstoff zusammen mit dem Stickoxyd in die Messröhre *C* gelangen. Der dadurch veranlasste Fehler ist so unbedeutend, dass man ihn gewöhnlich vernachlässigen kann, und zeigt sich nur bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure durch eine fälschliche, zwar geringe, in diesem Falle aber doch ins Gewicht fallende Erhöhung des Resultats. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die zu verwendende Salzsäure, behufs möglichster Entfernung der darin gelösten Spuren von Luft, vor dem Versuche einige Zeit zum Sieden zu erhitzen und ein Wasser von sehr geringem Salpetersäuregehalt durch Eindampfen vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuche angewandte Menge desselben mindestens 5 mg Salpetersäure enthält. Das später beschriebene Verfahren von Marx-Trommsdorff erlaubt, den Salpetersäuregehalt des zu prüfenden Wassers in wenigen Minuten annähernd zu bestimmen und so den erforderlichen Concentrationsgrad festzustellen.

Berechnung: Das abgelesene Volum des Stickoxydgases wird nach folgender Formel auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt:

$$V^1 = \frac{V \times (B - f) \times 273}{760 \times (273 + t)},$$

wobei V^1 das Volum bei 0° C. und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Graden der Centesimalscala und f die von der letzteren abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die hierunter stehende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den in Frage kommenden Temperaturen entsprechen:

Temperatur $= t$	Tension $= f$	Temperatur $= t$	Tension $= f$
10° C. . . .	9,2 mm	17° C. . . .	14,4 mm
11° „	9.8 „	18° „	15,3 „
12° „	10,5 „	19° „	16,3 „
13° „	11,2 „	20° „	17,4 „
14° „	11,9 „	21° „	18,5 „
15° „	12,7 „	22° „	19,7 „
16° „	13,5 „	23° „	20,9 „

1 Cubikcentimeter Stickoxyd wiegt 0,001346 g; nach Proportion:

$$N_2O_5 \quad 2\,NO$$
$$108 : 60 = x : 1,3436$$

wiegt die entsprechende Menge Salpetersäureanhydrid 0,002414 g. Multiplicirt man daher die durch V^1 ausgedrückten Cubikcentimeter Stickoxydgases mit **0,002414**, so erfährt man das Gewicht der Salpetersäure (N_2O_5) in der zum Versuch angewandten Wassermenge, welches auf 100 000 Theile Wasser bezogen wird.

Beispiel.

200 ccm Wasser Nr. XXVII, auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 760 mm Barometerstand und 16,5° C., 8,6 ccm Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{8,6 \times (760 - 14) \times 273}{760 \times (273 + 16,5)} = \frac{8,6 \times 746 \times 273}{760 \times 289,5} = 7,96 \text{ ccm.}$$

Dieselben entsprechen 7,96 × 0,002418 = 0,01922 g Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten somit:

$$\frac{0,01922 \times 100\,000}{200} = 9,61 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

2. Methode von Crum-Lunge[1]).

Dieselbe beruht ebenfalls auf der Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd, welche, wie bereits in der Einleitung zu den Salpetersäurebestimmungen bemerkt wurde, durch Auflösen der Nitrate in concentrirter Schwefelsäure und Schütteln dieser Lösung mit Quecksilber bewirkt wird. Man misst das Volum des entwickelten Stickoxyds in einem eigens für diese Methode construirten Apparat, in welchem auch die obige Zersetzung vorgenommen wird.

Ausführung des Versuches:

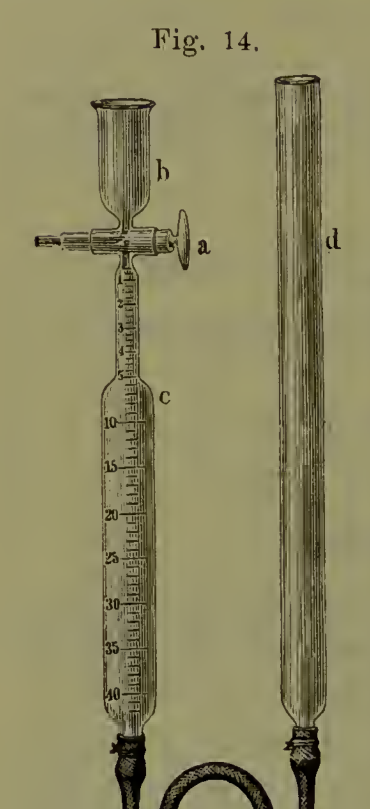
100 bis 500 ccm des zu untersuchenden Wassers werden vorsichtig auf etwa 40 ccm eingedampft und die concentrirte, heisse Flüssigkeit mit einer zur Ausfällung alles vorhandenen Chlors genügenden Menge einer von Salpetersäure freien Lösung von Silbersulfat (1 : 250) versetzt. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag von Chlorsilber zusammengegangen ist, filtrirt durch ein kleines Filter aus schwedischem Filtrirpapier, wäscht mehrfach mit heissem, destillirtem Wasser nach und dampft das Filtrat in einem kleinen Schälchen auf etwa 2 ccm ein.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 62, 233 und Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., 11, 434.

Inzwischen hat man das Zersetzungsgefäss, Nitrometer genannt, dessen Einrichtung aus untenstehender Zeichnung ersichtlich ist, mit reinem Quecksilber (siehe Reagentien) gefüllt. Man stellt dabei den Zweiwegehahn *a*, welcher den Trichter *b* von dem Zersetzungsrohr *c* trennt, so, dass Trichter und Zersetzungsrohr mit einander communiciren. Das Zersetzungsrohr *c* ist etwa 30 cm und das durch einen starken Kautschukschlauch damit verbundene, oben offene Glasrohr *d* 40 cm lang. Beide sind senkrecht an einem Stativ mittelst einer Vorrichtung befestigt, welche gestattet, das Glasrohr *d* nach Belieben auf und ab zu bewegen.

Fig. 14.



Das Zersetzungsrohr *c* ist, um genaue Ablesungen selbst sehr kleiner Gasvolume zu ermöglichen, in dem unteren, weiteren Theile in $^1/_{10}$ ccm und in dem oberen, engeren Theile in $^1/_{20}$ ccm getheilt.

Man lässt durch Heben des Steigrohres *d* etwas Quecksilber in den Trichter *b* treten und schliesst darauf durch Verstellen des Hahnes das nunmehr vollständig mit Quecksilber gefüllte Zersetzungsrohr *c* ab. Das Quecksilber im Trichter *b* fliesst bei geeigneter Stellung des Zweiwegehahnes nach aussen ab. Nachdem man das Quecksilber daraus entfernt hat, sperrt man durch Verstellen des Zweiwegehahns alle unteren Auswege des Trichters *b* ab. Jetzt senkt man das Rohr *d*, so dass das Quecksilber darin etwas niedriger als in dem Zersetzungsrohr *c* steht, bringt die in dem Porcellanschälchen auf etwa 2 ccm eingedampfte nitrathaltige und chlorfreie Flüssigkeit unter sorgfältigster Vermeidung jeden Verlustes in den Trichter *b*, dreht den Hahn *a* so, dass die Lösung bis auf einen Tropfen in das Zersetzungsrohr *c* eintritt und spült das Porcellanschälchen zunächst mit 1 ccm destillirten Wassers und danach zweimal mit je 2 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure[1]) nach. Die letztere lässt man sehr allmählich in das Zersetzungsrohr *c* eintreten, damit bei dem Zusammentreffen derselben mit der wässerigen Lösung nicht plötzlich viel Wärme entwickelt werde,

---

1) Dieselbe muss frei von jeder Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure sein.

was ein Zerspringen des calibrirten Zersetzungsrohres zur Folge haben kann. Durch sorgfältige Handhabung des Zweiwegehahnes und vorsichtiges Senken des Rohres *d* ist ein genügend langsames Mischen der concentrirten Schwefelsäure mit der wässerigen Lösung unschwer zu erreichen.

Man überzeugt sich mittelst der Brucinprobe davon, dass die in dem Schälchen zurückgebliebene concentrirte Schwefelsäure Salpetersäure nicht mehr enthält und die quantitative Ueberführung der Nitrate in das Zersetzungsrohr demnach gelungen ist.

Man nimmt alsdann das Zersetzungsrohr aus dem Gestell, neigt es unter einem Winkel von 45° und schüttelt anfangs gelinde, später stärker etwa fünf Minuten, wodurch das Quecksilber in feinen Kügelchen in der darüber stehenden Flüssigkeit vertheilt wird und die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd bewirkt.

Bei dem Schütteln hat man besonders darauf Acht zu geben, dass in dem verengten Theile des Zersetzungsrohres *c* unter dem Zweiwegehahn nicht Säuretropfen zurückbleiben, welche auf das Quecksilber überhaupt nicht einwirken. Kräftiges Schütteln beugt diesem Uebelstande vor.

Nach viertelstündiger Unterbrechung schüttelt man nochmals fünf Minuten lang und darf dann sicher sein, dass die Reaction des Quecksilbers auf die in Schwefelsäure aufgelöste Salpetersäure zu Ende gekommen ist. Man überlässt den Apparat darauf etwa zwei Stunden sich selbst, damit das Quecksilber sich absetzt und das entwickelte Stickoxydgas die Temperatur der umgebenden Luft annimmt. Um das abgesperrte Gasvolum unter den herrschenden Atmosphärendruck zu setzen, schichtet man auf das Quecksilber des Steigrohres so viel von einem erkalteten Gemisch aus drei Volumen Wasser und vier Volumen concentrirter Schwefelsäure, dass in dem calibrirten Zersetzungsrohr *c* und in dem Steigrohr *d* die über dem Quecksilber stehenden Flüssigkeitssäulen genau gleich hoch sind. Alsdann zieht man das Steigrohr *d* so weit in die Höhe, dass die Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen in beiden Schenkeln des U-Rohres genau im gleichen Niveau stehen.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in verunreinigten Nitratlösungen lagert sich zuweilen auf dem Quecksilber ein Niederschlag ab, welcher das Einstellen der Flüssigkeitssäulen in das gleiche Niveau erschwert. Um zu ermitteln, ob der Druck innerhalb und ausserhalb des Apparates genau gleich ist, stellt man in einem solchen Falle durch Drehen des Zweiwegehahnes vorsichtig die Communication zwischen dem Trichter *b* und dem Zersetzungsrohr *c* her. Die Durchbohrung des Glashahnes ist mit concen-

trirter Schwefelsäure gefüllt, welche bei gleichem Druck stehen bleibt und bei ungleichem Druck steigt oder sinkt. Je nachdem die eine oder andere Erscheinung eintritt, lässt man das Steigrohr *d* an seinem Platze oder hebt bezw. senkt es noch etwas.

Bei einiger Uebung gelingt es, von vornherein das Gleichgewicht herzustellen. Sobald die oberen Enden der Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen sich in genau gleichem Niveau befinden, liest man das Volum des entwickelten Stickoxyds, die Temperatur an einem neben dem Apparate aufgehängten Thermometer, sowie den Barometerstand ab und reducirt das abgelesene Gasvolum nach der Formel:

$$V^1 = \frac{V \times B \times 273}{760 \times (273 + t)},$$

wobei V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern und t die abgelesene Temperatur bezeichnet, auf V^1, d. h. das Volum bei 0^0 und 760 mm Barometerstand.

Die Tension des Wasserdampfes hat man in diesem Falle nicht zu berücksichtigen, da die Schwefelsäure concentrirt genug ist, um die Verdampfung des anwesenden Wassers in das Stickoxydgas zu verhindern.

Berechnung[1]: Dieselbe entspricht vollkommen derjenigen bei dem Verfahren nach Schulze-Tiemann. Durch Multiplication der durch V^1 ausgedrückten Cubikcentimeter Stickoxyd mit **0,002414** erhält man das Gewicht der Salpetersäure (N_2O_5) in der zu dem Versuch verwandten Wassermenge, welches auf 100000 Theile Wasser berechnet wird.

Beispiel.

300 ccm Wasser, auf obige Weise behandelt, lieferten bei 752 mm Barometerstand und 15,2° C. 7,3 ccm Stickoxyd. V^1 ist daher:

$$= \frac{7,3 \times 752 \times 273}{760 \times (273 + 15,2)} = 6,84 \text{ ccm.}$$

Dieselben entsprechen $6,84 \times 0,002414 = 0,01652$ g Salpetersäure.

100000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0,01652 \times 100000}{300} = 5,51 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

3. Methoden von Ulsch[2].

Salpetersäure wird von nascirendem Wasserstoff sowohl in saurer, als alkalischer Lösung zu Ammoniak reducirt; daher kann

---

[1]) Man vergleiche hierüber die Bemerkungen zu diesem Capitel S. 187.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie, 30, 175; und 31, 392; ferner Zeitschr. für das gesammte Brauwesen, 15, 1892. Sep.-Abdruck.

man nach theoretischer Voraussicht aus der Menge des gebildeten Ammoniaks oder aus dem Verbrauch an Wasserstoff die Quantität der Salpetersäure berechnen. Auf dieses längst bekannte Princip sind zahlreiche Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure begründet worden, die aber ihrer wenig befriedigenden Ergebnisse halber eine allgemeinere Anwendung in der analytischen Praxis nicht gefunden haben.

Zuerst hat Martin[1]) eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction zu Ammoniak mittelst Zink in salzsaurer Lösung vorgeschlagen, welche von Fr. Schulze[2]), später von Wolf[3]), Harcourt[4]) und Siewert[5]) mit besserem Erfolge in alkalischer Flüssigkeit unter Benutzung von Zink-Platin-, bezw. Zink-Eisen-Paar ausgeführt wurde. Letzteres wurde dann wieder durch das besser wirkende Zink-Kupfer-Paar ersetzt. Auch Natriumamalgam und metallisches Aluminium wurden als geeignete Reductionsmittel angewendet[6]).

Der hauptsächlichste Grund für die Misserfolge bei diesen Bestimmungsmethoden der Salpetersäure lag in der Wahl der dabei verwendeten Agentien, welche eine vollkommen quantitative Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak nicht gestatteten. Wie die von uns in der 3. Auflage dieses Buches mitgetheilten Versuche zeigten, entstehen bei der Reduction in alkalischer Flüssigkeit geringe Mengen des nur schwer vollkommen zu Ammoniak reducirbaren Hydroxylamins, welches während der Destillation in Ammoniak und Stickstoff zerfällt. In saurer Lösung verläuft die Reaction ohne Anwendung höherer Temperaturgrade träge und unvollständig, bei höherer Temperatur unter Benutzung von Zink aber stets unter Bildung von salpetriger Säure, welche unvermeidlich Verluste herbeiführt[7]).

Diese störenden Nebenerscheinungen werden glücklich umgangen, wenn man nach dem Vorschlage von Ulsch die Reduction der Salpetersäure in schwefelsaurer Flüssigkeit entweder mittelst reducirten Eisens (Ferrum reductum) bei Siedetemperatur, oder bei geringerer Wärme mittelst Eisen-Platin- oder Eisen-Kupfer-Paar vornimmt. Zwischenproducte lassen sich nicht beobachten, die Salpetersäure geht also vermuthlich unmittelbar in

---

[1]) Journal für prakt. Chemie 16, 247.
[2]) Chem. Centralbl. 1861, S. 657 und 833.
[3]) Chem. Centralbl. 1862, S. 379; Journ. f. pr. Chemie, 89, 93.
[4]) Journ. Chem. Soc. 15, 385.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 125, 293.
[6]) Vergl. die 3. Auflage dieses Werkes, S. 207.
[7]) Ulsch, l. c.

Ammoniak über. Das Gewicht der einem Versuch zu Grunde liegenden Salpetersäuremenge ergiebt sich entweder aus der Bestimmung des entstandenen Ammoniaks, oder aus der Messung des für die Reduction erforderlichen Wasserstoffquantums.

Schulze[1]) hat schon im Jahre 1863 vorgeschlagen, von der Wasserstoffmenge, welche eine abgewogene Menge metallischen Aluminiums mit überschüssiger Kalilauge entwickelt, diejenige Wasserstoffmenge abzuziehen, welche bei Gegenwart von Salpetersäure durch die gleiche Gewichtsmenge Aluminium entwickelt wird, und aus der Differenz, dem „Wasserstoffdeficit", jene zu berechnen. Ulsch hat diese Methode zweckmässig dahin abgeändert, dass er statt des Gewichts des aufzulösenden Metalles ein abgemessenes Volum titrirter Säure zu Grunde legt.

Wir geben nachstehend die beiden vom Verfasser für die Trinkwasseranalyse ausgearbeiteten Methoden mit geringen Abänderungen und unter möglichster Benutzung seiner eigenen Worte wieder. Bezüglich ihrer Brauchbarkeit verweisen wir auf unsere in den „Bemerkungen" zu dem Capitel der Salpetersäurebestimmungen niedergelegten Erfahrungen.

a) Bestimmung der Salpetersäure aus der Menge des durch Reduction entstandenen Ammoniaks.

500 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale auf ca. 15 ccm eingedampft, diese unter sorgfältigem Nachspülen mit möglichst wenig heissem Wasser in einen nicht zu langhalsigen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt gebracht und mit 5 g Ferrum reductum und hierauf mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,35 versetzt. In die möglichst kreisrunde Halsöffnung des Kolbens hängt man eine gestielte Glasbirne oder ein unten zugeschmolzenes Glastrichterchen, welches mit Wasser gefüllt werden kann, erhitzt mit schwacher Flamme etwa innerhalb fünf Minuten zum schwachen Sieden und erhält während weiterer drei bis fünf Minuten die mässig schäumende Flüssigkeit auf Siedetemperatur. Hierauf verdünnt man mit 100 ccm destillirtem Wasser, übersättigt die saure Flüssigkeit mit 20 bis 25 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,35, verbindet rasch den Kolben mit dem Destillirrohr und destillirt etwa die Hälfte der Flüssigkeit in die mit 25 bis 30 ccm $^{1}/_{10}$ bezw. $^{1}/_{20}$[2])

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 2, 305.

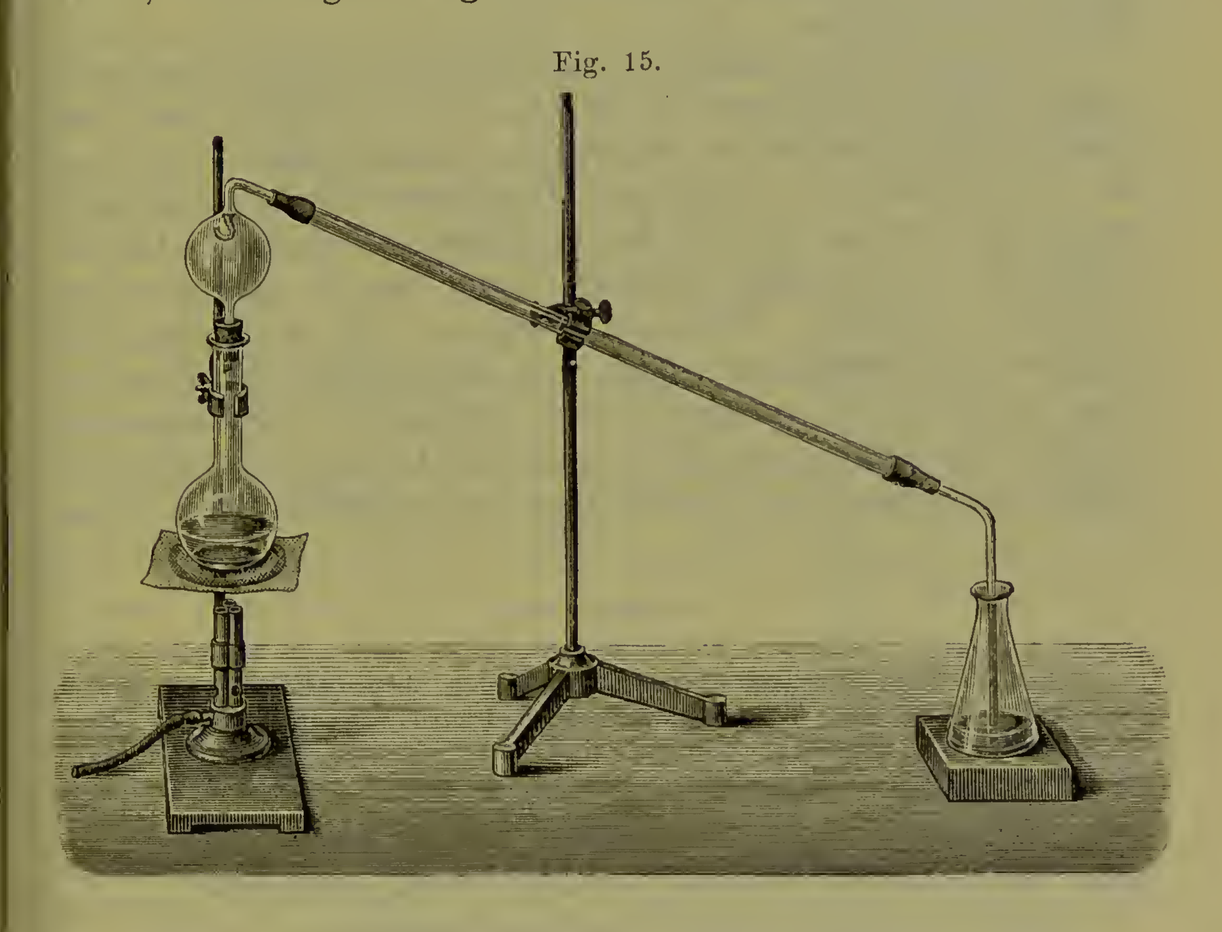
[2]) Bei geringen Mengen von Salpetersäure bezw. Ammoniak empfiehlt

normaler Schwefelsäure beschickte Vorlage ab. Bei lebhaftem Kochen der Flüssigkeit ist die Destillation in längstens 25 bis 30 Minuten beendet.

Man kann das Destillirrohr mit einem Kühlrohr umgeben, doch ist dies nicht nothwendig und ein Verlust an Ammoniak nicht zu befürchten, wenn nur genügend Schwefelsäure vorgelegt ist und das Zuleitungsrohr stets in dieselbe eintaucht. Die letztere erhitzt sich allmählich bis zum Sieden.

Ein Ueberspritzen von Natronlauge wird wirksam durch einen, wie in Fig. 15 abgebildeten, birn- oder kugelförmigen Auf-

Fig. 15.



satz von Glas vermieden. Die durch dessen oberen Theil geführte Ableitungsröhre ist im Inneren der Birne so umgebogen, dass nur die Dämpfe aus derselben entweichen können.

Das Destillat wird durch Einstellen der Vorlage in kaltes Wasser gekühlt und der Ueberschuss an Säure unter Benutzung eines der für die Ammoniaktitration geeigneten Indicatoren mit $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normaler Natronlauge zurücktitrirt[1]).

---

es sich, mit $^1/_{20}$ normalen Lösungen zu titriren; vergl. darüber die „Bemerkungen“ zu diesem Capitel, Seite 189.

[1]) Siehe: Seite 128, Anmerkung.

Da es fast unmöglich ist, die für die Reduction nothwendigen Reagentien dauernd frei von Spuren von Ammoniak zu erhalten, so hat man sich von Zeit zu Zeit durch blinde Versuche über die Grösse des aus diesen Verunreinigungen entspringenden Fehlers Rechenschaft zu geben, bezw. das Ergebniss dieser Correctionsversuche bei der Berechnung des Salpetersäuregehalts jeweils in Abzug zu bringen. Führt man die Titrationen stets unter analogen Verhältnissen (gleiche Mengen von Flüssigkeiten, Indicator etc.) aus, so erhält man gleichzeitig die Correctur für den zur Hervorbringung der Endreaction erforderlichen Ueberschuss an Kalilauge.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ist äquivalent 0,0054 g Salpetersäure (N_2O_5), bezw. 0,0017 g des aus derselben durch Reduction entstandenen Ammoniaks. Zieht man von der Anzahl der vorgelegten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Säure die Zahl der für die Zurücktitration erforderlichen Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Kalilauge, sowie den für die oben beschriebene Correctur erhaltenen Werth ab und multiplicirt die Differenz mit 0,0054, so erfährt man das Gewicht der Salpetersäure, welche in der zu dem Versuch erforderlichen Wassermenge enthalten war. Hätte man mit $^1/_{20}$ normalen Lösungen gearbeitet, so müsste man selbstredend die Differenz nur mit 0,0027 multipliciren.

Beispiel.

500 ccm eines Trinkwassers wurden in der oben beschriebenen Weise behandelt. Da 30 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure vorgelegt und 17,7 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zur Zurücktitrirung des Säureüberschusses erfordert wurden, die Correctur ferner 0,4 ccm betrug, so waren

$$30 - (17{,}7 + 0{,}4) = 11{,}9 \text{ ccm } ^1/_{10} \text{ normaler Schwefelsäure}$$

durch das abdestillirte Ammoniak gebunden worden, entsprechend:

$$11{,}9 \times 0{,}0054 = 0{,}06426 \text{ g Salpetersäure.}$$

100000 Theile Wasser enthalten somit:

$$\frac{0{,}06426 \times 100000}{500} = 12{,}85 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

b) Bestimmung der Salpetersäure aus der für die Reduction verbrauchten Wasserstoffmenge (Wasserstoffdeficit).

250 ccm des zu prüfenden Wassers werden auf ca. 15 ccm eingedampft und noch heiss durch ein kleines, angefeuchtetes Filterchen aus schwedischem Filtrirpapier in ein Messkölbchen

filtrirt, dessen Inhalt sich nach dem vermuthlichen Salpetersäuregehalt[1]) des Wassers richtet und 50 ccm beträgt für Wässer mit höchstens 15 Theilen Salpetersäure (in 100000 Theilen Wasser), 100 ccm für solche mit 15 bis 30 Theilen und in selteneren Fällen 250 ccm für Wässer mit noch höherem Salpetersäuregehalt. Der Rückstand der Schale wird wiederholt mit wenig kochendem Wasser erschöpft und mit den Waschwässern das Filterchen möglichst vollkommen ausgewaschen. Beträgt das Volum des Messkölbchens 50 ccm, so darf das gesammte Filtrat höchstens 40 ccm betragen. Man kühlt das Filtrat in fliessendem Wasser auf Zimmertemperatur ab und setzt so viel normale Schwefelsäure zu, dass nach dem Auffüllen mit Wasser bis zur Marke der Säuretiter $^1/_5$ normal ist. Für jede Salpetersäurebestimmung sind 10 ccm dieser als „Probeflüssigkeit" bezeichneten Lösung erforderlich.

Wir schicken der Beschreibung der mit der „Probeflüssigkeit" vorzunehmenden Versuche die Erläuterung des hierzu erforderlichen Apparates voraus.

In das dünnwandige Rundkölbchen *a* (Fig. 16 a. f. S.), dessen bauchiger Theil ca. 30 ccm fasst, bringt man mit Hülfe eines trockenen, langstieligen Trichters 3 g Eisenpulver (Ferrum pulveratum)[2]) und verschliesst dasselbe durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung führt die doppelt gebogene, etwa 3 mm weite Röhre *b*; das eine Ende derselben reicht fast bis zum Boden des Kölbchens, das andere ist durch ein Stückchen Gummischlauch mit einer kurzen Ableitungsröhre verbunden und durch eine Klemmschraube verschliessbar. Durch die zweite Röhre führt der Hahntrichter *c*, welcher etwa 20 ccm fasst und dessen Abflussrohr unterhalb des Hahns keine merkliche Erweiterung aufweisen soll, um ein Festsetzen von Luftblasen zu vermeiden. Das mit einer feinen Oeffnung versehene Ende des Ausflussrohrs ist schwach gegen die Kölbchenwand gebogen, so dass die eingelassene Flüssigkeit an dieser herabrinnt. Das rechtwinklig gebogene Röhrchen *d* mündet kurz unter der Oeffnung der dritten Bohrung und ist mittelst eines starken Gummischlauches von möglichst engem Kaliber mit dem Gasmessapparat verbunden. Dieser besteht aus der genau in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette *f*, die das mit einem Glashahn ver-

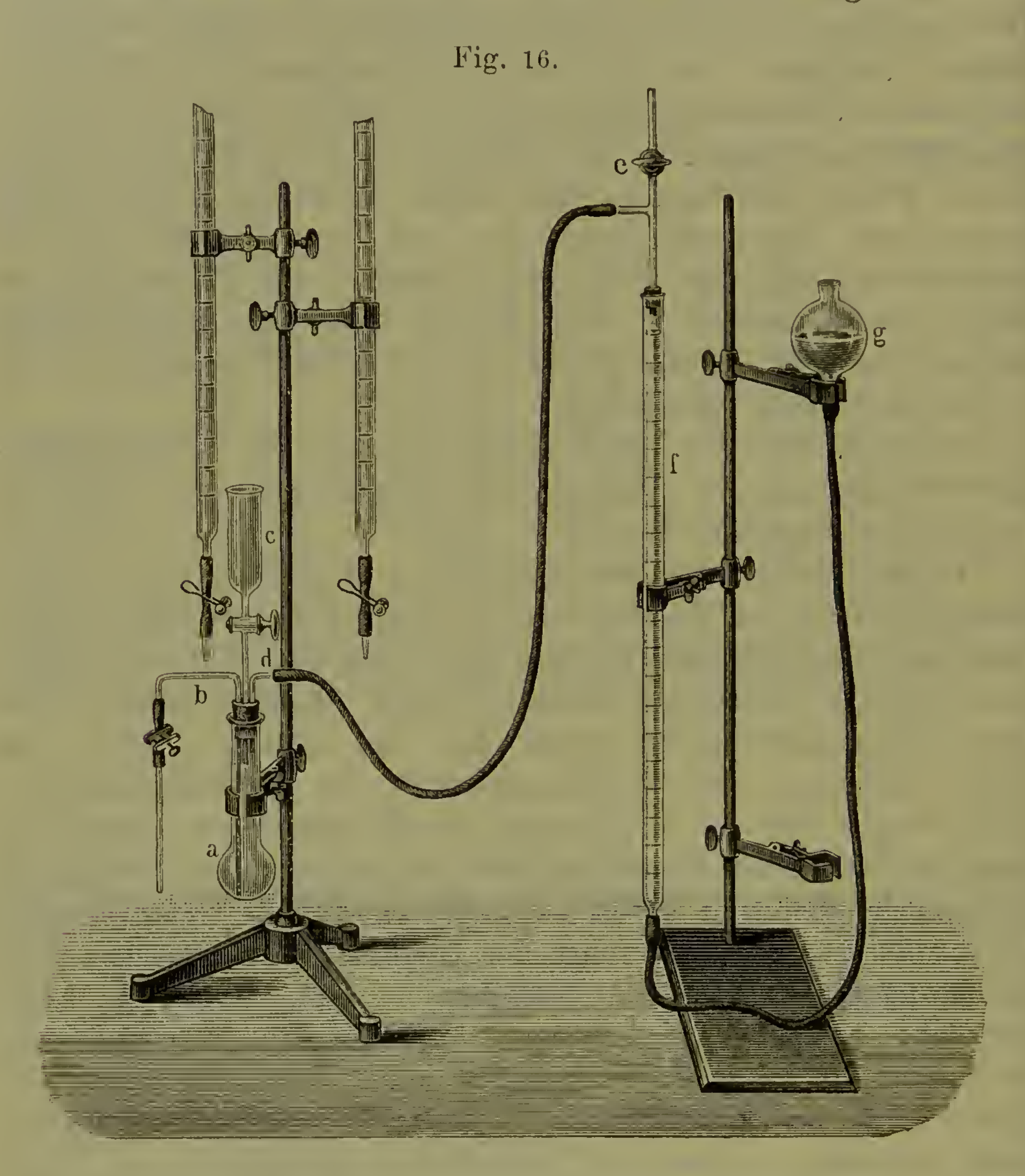
[1]) Denselben ermittelt man annähernd in kürzester Zeit nach dem Verfahren von Marx-Trommsdorff.

[2]) Das durch Wasserstoff reducirte Eisen (Ferrum reductum) ist hier nicht brauchbar.

sehene Zweigrohr *c* trägt und mittelst eines Gummischlauches mit dem Kugeltrichter *g* verbunden ist. Der letztere wird so weit mit Wasser angefüllt, dass nöthigenfalls das Bürette und Schlauch anfüllende Wasser auch noch in demselben Platz findet.

Der Apparat wird nun zunächst mit Wasserstoff gefüllt.

Fig. 16.



Zu dem Zweck wird durch Heben des Kugeltrichters *g* das Wasser bis unter den wagerechten Theil des Zweigrohres *c*, dessen Hahn geöffnet ist, emporgetrieben. Man bringt nun in den Hahntrichter *c* ca. 12 ccm stark verdünnter Schwefelsäure (30 ccm concentrirter Schwefelsäure zum Liter aufgefüllt), lässt davon etwa 10 ccm durch Oeffnen des Glashahns in das mit dem Eisenpulver beschickte Kölbchen einfliessen und schwenkt letzteres, ohne zu erwärmen, zeitweilig um. Nach etwa ein bis zwei Minuten ist die Gasentwickelung beendet. Noch vor dem völligen Ablauf derselben

schliesst man die Röhre *b* und den Hahn *e*, worauf man den Kugeltrichter *g* möglichst tief stellt. Man lässt jetzt den Rest der Säure in das Kölbchen nachfliessen, spült zweimal mit Hülfe einer Pipette die Wandungen des Hahntrichters mit jeweils 5 ccm einer zweiprocentigen Kupfersulfatlösung nach, welche man gleichfalls in das Kölbchen nachfliessen lässt. Die letzten Antheile der Kupferlösung lässt man sehr langsam abfliessen und schliesst den Glashahn in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit bis zur Hahnbohrung gesunken ist; überhaupt ist das Eindringen von Luft durch den Glashahn des Trichterrohres stets sorgfältig zu vermeiden. Ohne zu schütteln, senkt man das Kölbchen in ein Warmwasserbad von 60° C. ein, jedoch nur so tief, dass gerade die Kugel sich unter Wasser befindet. Man belässt zwei Minuten darin und schüttelt jetzt erst weitere zwei Minuten lang kräftig und ohne Unterbrechung durch, worauf man das Kölbchen in kaltem Wasser annähernd, dann durch vollständiges Einsenken in ein geräumiges Wasserbad (Temperirbad), welches die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, auf Zimmertemperatur abkühlt. Man stellt den Kugeltrichter nun wieder hoch und öffnet die Klemmschraube der Röhre *b* vorsichtig. Unter dem Druck des den Apparat erfüllenden Wasserstoffgases entleert sich der flüssige Inhalt des Kölbchens in ein untergestelltes Becherglas. Das Rohr *b* muss in solcher Höhe über dem Kölbchenboden endigen, dass beim Aufsteigen der Flüssigkeit kein Eisen mitgerissen wird; man schliesst die Röhre *b* in dem Augenblick, wo eben nur noch der kürzere Schenkel mit Flüssigkeit gefüllt ist. Nach der Entleerung des Kölbchens stellt man dasselbe wieder in das Temperirbad, lässt den Gasüberschuss durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns *e* entweichen und stellt das Wasserniveau in Messrohr und Kugeltrichter genau auf die Höhe des Nullpunktes der Bürette ein. Diese Einstellung geschieht am besten, indem man die Bürette dem Kugeltrichter möglichst nähert und, bei geöffnetem Hahn *e*, erstere in ihrem Halter so lange auf- und abschiebt, bis gleiche Niveauhöhe erreicht ist. Die Bürette fasst man hierbei an dem mit dem Gummischlauch überzogenen, unteren Ende an, um eine Erwärmung des Gases zu vermeiden. Bei dieser Procedur eingesaugte kleine Mengen Luft bleiben ohne Einfluss auf die Versuchsresultate.

Sind alle diese Vorbereitungen getroffen, so hat man zunächst ein- für allemal möglichst genau die Wasserstoffmenge zu bestimmen, welche 10 ccm $^1/_5$ normaler Schwefelsäure mit dem verwendeten Eisen bei Abwesenheit von Salpetersäure entwickeln.

Man misst zu dem Zweck aus einer genau in Cubikcentimeter getheilten Bürette 10 ccm der $^1/_5$ normalen Schwefelsäure in den Hahntrichter c, stellt den Kugeltrichter tief und lässt die Säure langsam in das Kölbchen einfliessen. Aus einer zweiten Bürette lässt man ebenfalls genau 10 ccm der zweiprocentigen Kupfervitriollösung in den Hahntrichter und lässt diese in gleicher Weise in das Kölbchen ab. Der Glashahn wird immer in dem Moment geschlossen, wo Luft in das Kölbchen einzutreten droht. Ohne zu schütteln, setzt man nun die Kugel des Kölbchens zwei Minuten lang in das bereit stehende Wasserbad von 60° ein, schüttelt weitere zwei Minuten gut durch und kühlt das Kölbchen, wie weiter oben angegeben, auf Zimmertemperatur ab. Der Temperaturausgleich erfolgt bei geringer Wandstärke des Kölbchens rasch und erfordert jedenfalls nicht mehr als fünf Minuten. Wir empfehlen, diese Zeiten genau einzuhalten. Schliesslich stellt man das Wasser im Mess- und Standrohr gleich hoch und liest unter Abzug von 20 ccm (für die eingelassenen Flüssigkeiten) das entwickelte Gasvolum ab. Gleichzeitig wird der Barometerstand und die Wassertemperatur im Kugeltrichter notirt. Nachdem man wieder die Flüssigkeit aus dem Kölbchen durch den Druck des im Standrohr emporgetriebenen Wassers entleert und das Wasser im Messrohr wieder auf 0° eingestellt hat, ist der Apparat zu einer sofortigen Wiederholung des Versuches bezw. zur Ausführung einer Reihe von Salpetersäurebestimmungen ohne Weiteres bereit, und es können nun gut 12 Bestimmungen ausgeführt werden, ohne dass man nöthig hätte, das Eisen im Kölbchen zu erneuern.

Man nimmt das Mittel aus einer Reihe auf das Sorgfältigste ausgeführter Bestimmungen der aus 10 ccm $^1/_5$ normaler Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffmenge, welches, auf 0° und 760 mm Druck reducirt, als „Normal-Wasserstoffvolum" bezeichnet werden mag.

Die Umwandlung des abgelesenen Gasvolums auf 0° und Normaldruck geschieht nach der Formel:

$$V^1 = \frac{V \times (B - f)}{(1 + 0{,}00366 \times t) \times 760},$$

wobei V das abgelesene Gasvolum, B den abgelesenen Barometerstand, t die Temperatur im Gasmessapparat und f die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur (Tabelle S. 158) bezeichnen.

Die eigentliche Ausführung der Salpetersäurebestimmungen gestaltet sich nun vollkommen analog der Bestimmung des Normal-

Wasserstoffvolums, indem man für jeden Versuch 10 ccm der die Salpetersäure enthaltenden „Probeflüssigkeit“ verwendet. Man lässt diese und hierauffolgend 10 ccm Kupferlösung in das Kölbchen einfliessen und verfährt genau in der oben geschilderten Weise.

Bei genauem Einhalten der für die einzelnen Operationen angegebenen Zeiten kann man mit den vorbereiteten Probeflüssigkeiten bequem vier Analysen in einer Stunde ausführen.

Berechnung: Während bei der Einwirkung von überschüssigem Eisen auf Schwefelsäure allein sämmtlicher Säurewasserstoff entbunden wird, wird bei Gegenwart von Nitraten nur ein Theil desselben frei, indem, wie die folgenden Gleichungen:

$$2\ KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\ NO_3H$$
$$2\ NO_3H + 8\ H_2 = 2\ NH_3 + 6\ H_2O$$
$$2\ NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

veranschaulichen, für die Reduction eines Moleküls Salpetersäure zu Ammoniak 8 Atome Wasserstoff erforderlich sind und ausserdem für die Entbindung des gleichen Moleküls Salpetersäure aus seinem Salz und die Bindung des aus demselben gebildeten Ammoniaks ein weiteres Molekül Schwefelsäure, entsprechend 2 Atomen Wasserstoff, verbraucht wird. Ein Molekül Salpeter bedingt daher, gegenüber dem Normalwasserstoffvolum, ein Deficit von 10 Atomen Wasserstoff. Nimmt man mit Regnault das Gewicht eines Liters Wasserstoff zu 0,089578 g an, so berechnet sich für ein Milligramm Salpeter ein Verbrauch von 0,09901 mg oder 1,106 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck [denn 101 $(KNO_3) : 10\ (5\ H_2) = 1 : x =$ 0,09901; und 1000 : 0,089578 $= y$: 0,00009901, $y = 1{,}106$]; folglich entspricht 1 ccm Wasserstoff = 0,904159 mg Salpeter oder 0,4834 mg Salpetersäure (N_2O_5).

Hat man nach der auf voriger Seite angegebenen Formel das abgelesene Gasvolum auf 0° und Normaldruck reducirt, so braucht man den dafür erhaltenen Werth nur von demjenigen des „Normalwasserstoffvolums“ abzuziehen und die Differenz (das Wasserstoffdeficit) mit 0,483 zu multipliciren, um den Salpetersäuregehalt, in Milligrammen ausgedrückt, von 50, 25 oder 10 ccm des zu prüfenden Wassers zu erfahren, je nachdem man aus 250 ccm Wasser 50, 100 oder 250 ccm Probeflüssigkeit hergestellt hat.

Beispiel.

Von 250 ccm eines Brunnenwassers waren nach dem obigen Verfahren 50 ccm „Probeflüssigkeit“ hergestellt worden. 10 ccm der letzteren lieferten unter Abzug von 20 ccm für die eingelassenen Flüssigkeiten im Mittel von

drei Bestimmungen 20,2 ccm Wasserstoff bei einem Barometerstande von 741 mm, einer Temperatur von 18,5° und der entsprechenden Tension des Wasserdampfes von 15,9 mm, oder

$$= \frac{20,2 \times (741 - 15,9)}{(1 + 0,00360 \times 18,5) \times 760} = 18,05 \text{ ccm Wasserstoff.}$$

Das „Normal-Wasserstoffvolum" betrug 21,62 ccm, das Deficit mithin 21,62 — 18,05 = 3,57 ccm, entsprechend:

3,57 × 0,4833 = 1,725 mg Salpetersäure in 50 ccm Wasser.

100000 Theile des Wassers enthielten also:

$$\frac{0,001725 \times 100000}{50} = 3,45 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

Störende Einflüsse können sich geltend machen bei Anwesenheit von Carbonaten, Nitriten, sowie aussergewöhnlich grossen Mengen von Chloriden oder organischen Substanzen.

Die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens werden beim Verdampfen des Wassers auf ein geringes Volum oder besser zur Trockne, vollkommen abgeschieden. Sind jedoch, was selten vorkommt, erhebliche Mengen kohlensaurer Alkalien vorhanden, was am Auftreten einer alkalischen Reaction des eingedampften Wassers erkenntlich wird, so müssen diese durch Gypslösung zersetzt werden. Es geschieht dies dadurch, dass man dem Wasser 50 bis 100 ccm Gypswasser zusetzt und mit jenem eindampft.

Salpetrige Säure wird durch Eisen-Kupfer-Paar schon in der Kälte vollkommen zu Ammoniak reducirt. Bei einigermaassen beträchtlichen Mengen von Nitriten ändert man das Verfahren nur insofern, als man Probeflüssigkeit und Kupferlösung zunächst so lange einwirken lässt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist; dann erst wird das Kölbchen im Warmwasserbade erwärmt und im Uebrigen wie sonst verfahren. Um ihren Einfluss auf das Resultat der Analyse zu eliminiren, hätte man die salpetrige Säure nach einer der später beschriebenen Methoden besonders zu bestimmen und für jedes Milligramm derselben 2,352 ccm von dem gefundenen Wasserstoffdeficit abzuziehen. Bei geringen Mengen von salpetriger Säure kann man von dieser Correctur absehen, weil das Ergebniss der Salpetersäurebestimmung nur unbedeutend geändert würde.

Inwieweit Chloride und organische Substanzen das Verfahren beeinflussen können, darüber vergleiche man unsere diesbezüglichen Ausführungen unter den „Bemerkungen" dieses Capitels.

4. Methode von Marx-Trommsdorff[1]).

Diese Methode ist eine volumetrische und beruht, wie schon bemerkt, auf dem Messen der oxydirenden und entfärbenden Einwirkung, welche die in dem stark mit concentrirter Schwefelsäure versetzten, heissen Wasser befindliche Salpetersäure auf Indigolösung ausübt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter der Indigolösung und die in den geprüften Nitratlösungen vorhandenen Mengen Salpetersäure sind nur dann proportional, oder mit anderen Worten: die Reaction verläuft nur dann gleichmässig, wenn die Bedingungen, unter welchen sie stattfindet, von Anfang bis zu Ende des Versuches möglichst wenig von einander abweichen. Da aber bei der Titrirung das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser und Salpetersäure und damit die Temperatur und Concentration sich in jedem Augenblicke ändern, so ist ohne Weiteres klar, dass eine Titrirung der Salpetersäure mit Indigolösung nur innerhalb enger Grenzen ausgeführt werden kann, und dass es nothwendig ist, dieselbe in kürzester Zeit zu Ende zu führen.

Ausführung des Versuches:

Man versetzt 25 ccm des zu prüfenden Wassers schnell mit 50 ccm reiner, insbesondere salpetersäurefreier, concentrirter Schwefelsäure. Das Gemisch erwärmt sich von selbst so stark, dass jedes weitere Erhitzen von aussen unnöthig ist. Darauf lässt man unter Umschütteln und ohne Verzug von einer verdünnten Indigolösung so viel hinzufliessen, dass die Flüssigkeit dadurch bläulichgrün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten, sonst genau ebenso angestellten Versuch fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung fast vollständig auf einmal hinzu und titrirt alsdann wieder bis zur Grünfärbung. Man verbraucht zum zweiten Male meist etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher bei dem Vorversuche durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Bedingungen mit Hülfe einer Salpeterlösung von

---

[1]) Siehe Marx, Zeitschrift f. analyt. Chemie (1868), 7, 412, und Trommsdorff, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1870), 9, 171.

bestimmtem Gehalt[1]) festgestellt worden; man wählt eine solche Concentration, dass 6 bis 8 ccm der Indigolösung einem Milligramm Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen.

Enthält ein Wasser in 25 ccm mehr als 3 oder höchstens 4 mg Salpetersäure, so muss man es mit salpetersäurefreiem destillirten Wasser entsprechend verdünnen, ehe man die endgültige Bestimmung darin ausführt; das hierbei gewonnene Resultat ist mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Die blaugrüne Färbung, durch welche die beendigte Zersetzung der Salpetersäure angezeigt wird, rührt von einigen im Ueberschuss hinzugesetzten Tropfen Indigolösung her. Da die Oxydationsproducte des Indigos nicht farblos, sondern bräunlichgelb sind, so ist ein scharfes Erkennen der Endreaction nicht immer leicht. Die Menge dieser Oxydationsproducte nimmt mit der Menge der zersetzten Salpetersäure zu; die überschüssige Menge der Indigolösung muss dagegen stets gering und nahezu dieselbe bleiben. Die die Endreaction bezeichnenden Farbentöne werden daher etwas verschieden sein, je nachdem man viel oder wenig Indigo durch Salpetersäure oxydirt hat. Diese Verschiedenheiten sind bei den eng gezogenen Grenzen, innerhalb welcher diese Bestimmung so wie so nur ausführbar ist, sehr geringe; nichtsdestoweniger thut man gut, wiederholt Versuche mit reinen Salpeterlösungen, welche in 25 ccm bestimmte und verschiedene Mengen Salpetersäure (0,5 bis 4 mg) enthalten, auszuführen, ehe man zu der Prüfung natürlicher Wässer schreitet.

Berechnung: Wenn man den Versuch jeweils mit 25 ccm ausführt, so braucht man die verbrauchten Cubikcentimeter nur mit 4 zu multipliciren und das Product durch die Anzahl der Cubikcentimeter Indigolösung, welche 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) anzeigt, zu dividiren, um direct die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5) zu erhalten.

Beispiel.

Bei dem folgenden Versuch kam eine Indigolösung in Anwendung, von welcher 8 ccm zur Zersetzung von 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) erforderlich waren.

25 ccm Wasser Nr. XXVII, mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 18,4 ccm der obigen Indigolösung.

100000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{18{,}4 \times 4}{8} = 9{,}2 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

[1]) Man löst 1,871 g reines, trockenes Kaliumnitrat in 1 Liter destillirten Wassers; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Salpetersäure (N_2O_5).

Gleichzeitig anwesende, leicht zersetzliche organische Substanzen beeinflussen die Resultate der Indigotitrirung, da die vorhandene Salpetersäure auch auf diese, also nicht mehr ausschliesslich auf Indigolösung, oxydirend einwirkt; man erhält dadurch ein mehr oder weniger zu niedriges Resultat.

Finden sich derartige Körper in einem Wasser, und das ist bei einer grossen Anzahl stark verunreinigter Brunnenwässer der Fall, so müssen sie, wenn man die Salpetersäure nach Marx-Trommsdorff bestimmen will, vorher durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats (übermangansauren Kaliums) zerstört werden. Man verbindet dann die Bestimmung der Salpetersäure zweckmässig mit der Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers (Bestimmung der organischen Substanzen); die letztere geht der ersteren voran.

Man verfährt genau, wie wir dies in dem bezeichneten Capitel beschrieben haben, wendet also 100 ccm des zu prüfenden Wassers zu einem Versuche an. Nach beendigter Oxydation lässt man erkalten, was eventuell durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, und spült die Flüssigkeit vorsichtig in eine 150 ccm-Maassflasche. Schliesslich füllt man mit reinem destillirten Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und wendet 25 ccm des oxydirten und auf die angegebene Weise verdünnten Wassers zur Titrirung mit Indigolösung an.

Berechnung: Multiplicirt man die hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung mit 6 und dividirt man das erhaltene Product durch die Anzahl Cubikcentimeter Indigolösung, welche 1 mg Salpetersäure anzeigt, so resultiren die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Beispiel.

Bei dem folgenden Versuch wandte man eine Indigolösung an, von welcher 8 ccm zur Zersetzung von 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) erforderlich waren.

100 ccm Wasser Nr. XXVII wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem destillirten Wasser bis zu 150 ccm verdünnt.

25 ccm des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 12,6 ccm der obigen Indigolösung.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{12{,}6 \times 6}{8} = 9{,}45 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

Bemerkungen zu den Salpetersäurebestimmungen.

Stickoxyd ist nahezu, aber nicht vollständig unlöslich in verdünnter Natronlauge. Die Ergebnisse der Schulze-Tiemann'schen Methode fallen aus diesem Grunde etwas zu niedrig aus. Der dieser Quelle entstammende Fehler ist so unbedeutend, dass er im Allgemeinen vernachlässigt werden darf. Gleichwohl empfiehlt es sich, bei der Methode von Schulze-Tiemann nicht unnöthig lange mit dem Ablesen des Stickoxydvolums zu warten, sowie nach Ueberführung des Eudiometers in den Glascylinder häufiges Schütteln zu vermeiden. In der Regel genügen 20 Minuten, damit das abgesperrte Stickoxyd die Temperatur des umgebenden Wassers annehme.

Wie bereits bei der Beschreibung der Methode von Schulze-Tiemann erwähnt wurde, mischen sich dem entwickelten Stickoxyd Spuren von Stickstoff bei, wenn die angewandten Reagentien (Salzsäure und Eisenchlorürlösung) nicht völlig luftfrei sind. Der dadurch veranlasste Fehler erhöht die Resultate dieses Verfahrens etwas, ist indessen unter normalen Verhältnissen zu unbedeutend, als dass man demselben besonders Rechnung zu tragen braucht.

Bei der Methode von Schulze-Tiemann wirken die beiden im Vorstehenden erwähnten sehr geringen Fehler ausserdem einander entgegen, gleichen sich also bis zu einem gewissen Grade aus, was dazu beiträgt, dass das endgültige Versuchsergebniss dadurch kaum beeinflusst wird. Von grösster Bedeutung ist es bei dieser Methode, dass der dabei in Anwendung kommende Apparat vollständig luftdicht schliesst. Bei der Erzeugung des Vacuums im Zersetzungskolben wird Luft durch die kleinsten Oeffnungen begierig eingesogen. Wenn das mit Wasserdämpfen gemischte Stickoxyd mit Luft in Berührung kommt, so wird ein von dem Sauerstoffgehalt der eingedrungenen Luft abhängiger Antheil des entwickelten Stickoxyds zu Salpetersäure verdichtet, was Verluste zur Folge hat; das Ergebniss der Analyse wird in einem solchen Falle ausserdem dadurch gefälscht, dass der Stickstoffgehalt der eingedrungenen Luft sich dem nicht umgewandelten Stickoxyd beimischt.

Um festzustellen, ob Apparat und Reagentien bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann den zu stellenden Anforderungen entsprechen, ist es zweckmässig, einige Versuche blind auszuführen, d. h. dabei die Apparate mit vollständig nitratfreiem Wasser zu

beschicken. Es dürfen dabei nicht nennenswerthe Mengen eines permanenten Gases entbunden werden.

Um zu prüfen, ob grössere Mengen organischer Verunreinigungen bei der Methode von Schulze-Tiemann störend einwirken, sind die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Versuche angestellt worden:

Mit Hülfe 1) einer reinen Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt, 2) einer Caramellösung, welche im Liter die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, 3) einer Eiweisslösung, welche durch Auflösen eines Hühnereiweisses in 1 Liter destillirten Wassers erhalten worden war, und 4) einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, wurden, nachdem man in den drei zuletzt erwähnten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von Salpetersäure nachgewiesen hatte, verunreinigte Salpeterlösungen dargestellt, welche bestimmte Mengen sowohl von der Salpetersäure, als auch von den Verunreinigungen enthielten. Um den Grad der Verunreinigungen noch weiter zu veranschaulichen, haben wir unter Columne 3 von links auch die Milligramme Kaliumpermanganat angeführt, welche zur Oxydation der in 100 ccm der Lösungen vorhandenen organischen Substanzen erforderlich waren; die Oxydation geschah nach dem später beschriebenen Kubel'schen Verfahren (Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers).

Vergleichshalber sind in der Tabelle auch die Resultate mitgetheilt, welche durch Titriren mit Indigolösung nach dem Verfahren von Marx-Trommsdorff mit obigen Lösungen vor und nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten worden sind.

Lösung enthaltend in 100 ccm			Nach Schulze-Tiemann			Durch Titriren mit Indigolösung			
Verunreinigungen	Milligramm N_2O_5	Milligr. $KaMnO_4$ zur Oxydation erforderlich	Zum Versuch angewandte Probe i. ccm	Gefundene Milligr. N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5	Vor der Oxydation gefundene Milligr. N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5	Nach d. Oxydation gefundene Milligr. N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5
10 ccm Caramellösung .	8	8,2	200	8,12	101,5	6,00	75	6,93	86,6
5 " " .	11	4,1	300	10,81	98,3	9,15	83,2	9,75	88,7
1 " Eiweisslösung . .	7	2,1	100	7,01	100,1	6,80	97,1	7,20	102,8
4 " Harnlösung . . .	3	17,6	100	3,03	101.0	0,50	16,6	2,00	66,6
1 " " . . .	16	4,4	100	15,95	99,5	15,50	96,9	15,90	99,3

Aus den vorstehend angeführten Zahlen geht hervor, dass die Methode von Schulze-Tiemann von organischen Beimengungen nicht beeinflusst wird. Dasselbe gilt auch von den mineralischen Verbindungen, welche gleichzeitig mit Nitraten in den zu untersuchenden Wässern enthalten sein können.

Man hat vorgeschlagen, bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann den Zersetzungskolben ganz aus Glas zu construiren und die erforderlichen Ab- bezw. Zuleitungsröhren in eine aufgeschliffene Glashaube einzuschmelzen. Dieser Vorschlag ist nach unserer Ansicht nicht praktisch, weil es schwer ist, einen Kolben zu beschaffen, dessen aufgeschliffene Glashaube längere Zeit vollständig luftdicht hält und weil der ganz aus Glas gefertigte Zersetzungskolben theurer als der von uns empfohlene Zersetzungskolben ist, durch Bruch also im ersteren Falle grössere Unkosten als im letzteren Falle entstehen. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Anwendung sogenannter Denner'scher Kölbchen nicht angezeigt.

Von verschiedenen Seiten[1]) und zu verschiedenen Zeiten ist vorgeschlagen worden, bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann die Entbindung des Stickoxyds dadurch zu fördern, dass man im Verlaufe des Versuches von Zeit zu Zeit Kohlensäure in den Zersetzungskolben eintreten lässt. Der dadurch erzielte Vortheil ist ein minimaler und von einer günstigen, das Uebertreiben der letzten Reste des Stickoxyds erleichternden Wirkung der Kohlensäure kann überhaupt erst gegen Ende des Versuches, wenn die Eisenchlorürlösung anfängt, fest zu werden und die Entwickelung von Wasser- und Salzsäuredämpfen nachlässt, die Rede sein. Man darf auch bei Anwendung von Kohlensäure das Erhitzen, zumal

---

[1]) Gestützt auf einige gute analytische Belege hat zumal Spiegel (Zeitschr. f. Hygiene 2, 163) dieses modificirte Verfahren befürwortet. Wie die schon in der 3. Auflage (Tab. S. 197) mitgetheilten Versuchswerthe zeigten, konnten wir bessere Erfolge als nach dem von uns angegebenen Verfahren auch unter Anwendung von Kohlensäure nicht erreichen und aus diesem Grunde die vorgeschlagene Abänderung nicht empfehlen. Nachdem Spiegel neuerdings für die Anwendung von Kohlensäure zur Correctur des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens eingetreten ist, wobei er gleichzeitig eine Vereinfachung seines Apparates beschrieb (Ber. der deutsch. chem. Ges. 13, 1361), hat der eine von uns (G. Walter) die Angaben Spiegel's aufs Neue einer experimentellen Prüfung unterzogen, deren Versuchswerthe zwischen 93 bis 97 Procent der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge schwankten, in völliger Uebereinstimmung mit den früher (von Professor Tiemann) erzielten Ergebnissen. Wir müssen daher auch bei der neuen Auflage dieses Werkes an unserer früheren Kritik der beregten Modification festhalten.

wenn grössere Mengen organischer Substanzen zugegen sind, nicht ungebührlich lange fortsetzen, da bei der alsdann stattfindenden Zersetzung der vorhandenen organischen Substanzen indifferente Gase, wie Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe u. s. f., entstehen können.

Es ist ein Nachtheil, dass die Anwendung von Kohlensäure die Einschaltung eines neuen Zuleitungsrohres erfordert, da die Construction des Zersetzungskolbens dadurch complicirt wird. Die zur Verwendung kommende Kohlensäure muss frei von jeder Spur von Luft sein, was bei der von den gewöhnlich benutzten Kohlensäureentwickelungsapparaten gelieferten Kohlensäure nicht immer der Fall ist.

Durch die soeben erörterte Modification des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens werden mithin neue Fehlerquellen geschaffen, welche zwar ohne Bedeutung sind, wenn der Versuch von einem besonders eingeübten, sorgfältigen Experimentator ausgeführt wird, welche aber die Zuverlässigkeit der von weniger geübten Experimentatoren ermittelten Resultate eher verringern, als erhöhen.

Nach unseren Erfahrungen erzielt man dieselbe Wirkung wie bei dem Nachspülen mit Kohlensäure, wenn man die Operation in der früher empfohlenen Weise kurze Zeit unterbricht und von Neuem im Inneren des Zersetzungskolbens ein partielles Vacuum herstellt.

R. Warrington[1]) empfiehlt, das Stickoxyd nicht über Natronlauge, sondern über Quecksilber aufzufangen, um den Fehler zu umgehen, welcher sich aus der Löslichkeit des Stickoxyds in Natronlauge ergiebt. Diese Löslichkeit ist aber nach den von den verschiedensten Seiten gemachten Erfahrungen eine so sehr geringe, dass sie, wie wir bereits hervorgehoben haben, vernachlässigt werden darf, wenn man die in dem vorigen Capitel angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau beobachtet.

Warrington hält es ferner für angezeigt, das Volum des entwickelten Stickoxyds durch Absorption zu bestimmen. Er bewerkstelligt dies entweder durch concentrirte Eisenchlorürlösung, oder indem er zu dem im Eudiometer über Quecksilber befindlichen, mit Kohlensäure gemengten Stickoxyd zunächst Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure, alsdann Sauerstoff zur Umwandlung des Stickoxydgases in flüssige Salpetersäure bezw. Kaliumnitrat treten lässt und den Ueberschuss des Sauerstoffs durch

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 37, 468 und 41, 345.

Pyrogallussäure fortnimmt. Soweit es sich in diesem Vorschlage um eine Controle des Verfahrens von Schulze-Tiemann handelt, haben wir dagegen keinerlei Einwand zu erheben; wir halten es aber für unnöthig, diese Controle bei jedem Versuche eintreten zu lassen. Nachdem wir uns durch blinde, mit nitratfreien Wässern angestellte Versuche überzeugt hatten, dass Reagentien und Apparate den zu stellenden Anforderungen entsprachen, haben wir häufig das aus stark verunreinigten, nitrathaltigen Wässern erhaltene Stickoxyd auf seine Absorbirbarkeit durch Eisenoxydulsalzlösungen geprüft und dabei in maximo aus ca. 20 ccm Stickoxyd 0,2 ccm eines nicht absorbirbaren Gases erhalten, welche bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann einer fälschlichen Erhöhung des Resultates um ca. 0,5 mg Salpetersäure entsprechen würden. Dabei ist indessen zu berücksichtigen, dass die letzten mit Stickstoff gemengten Reste von Stickoxyd, wie auch Warrington[1]) hervorhebt, von Ferrosalzlösungen nur äusserst schwierig aufgenommen werden und dass demnach die obigen 0,2 ccm Gas nicht frei von Stickoxyd sind. Ferner gehen Nitrite unter der Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure nicht ganz so glatt wie Nitrate in Stickoxyd über, und wir halten es nicht für völlig ausgeschlossen, dass bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann Spuren von Nitraten bis zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt werden, wenn im Verlaufe des Versuches sich vorübergehend kleine Mengen von Nitriten aus den Nitraten bilden. Der Fehler, welcher diesen Quellen möglicher Weise entstammt, ist jedoch bei der Wasseranalyse keinenfalls irgendwie erheblich; wir sind demselben daher nicht weiter nachgegangen.

Glaser[2]) erblickt in der Verwendung von Natronlauge als Absorptionsflüssigkeit eine Fehlerquelle, weil bei einem etwaigen Luftgehalt derselben ein Theil des Stickoxyds zu salpetriger Säure oxydirt und dabei von der Natronlauge absorbirt werde. Dieser Einwand ist durchaus berechtigt und wir nehmen desshalb Veranlassung, nochmals auf die Nothwendigkeit hinzuweisen, für die Versuche stets unmittelbar zuvor längere Zeit ausgekochte Lauge zu verwenden. Dagegen können wir seinem Vorschlag, an Stelle der ausgekochten Natronlauge eine einprocentige Jodkaliumlösung zu benutzen, welche das abdestillirte Chlorwasserstoffgas noch leichter als die Lauge absorbiren sollte, nicht zustimmen, weil nach unseren Erfahrungen die Salzsäure, besonders wenn

---

1) loc. cit.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 31, 285.

grössere Mengen derselben in die Messröhre übertraten, nur sehr langsam absorbirt wird und die Resultate daher meist viel zu hoch ausfielen.

Die angeführten Gründe haben uns verhindert, die erörterten Modificationen des Verfahrens von Schulze-Tiemann, bezw. der ursprünglichen Schlösing'schen Methode, für die Zwecke der Wasseranalyse zu empfehlen.

Bei der Methode von Schulze-Tiemann wird das Stickoxyd neuerdings vielfach in einem u-förmigen Eudiometer, anstatt, wie in der Fig. 13 angegeben, in einem gewöhnlichen, aus einer einzigen, calibrirten Glasröhre bestehenden Eudiometer aufgefangen. Die u-förmigen Eudiometer, deren man sich zu dem Ende bedient, sind sämmtlich nach dem Princip des von K. Zulkowsky[1]) für die Zwecke der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung empfohlenen Azotometers construirt. Der Bug des u-förmigen Eudiometers besteht aus einem Kautschukschlauch, so dass man jeden der beiden Schenkel in jede beliebige Lage bringen kann. Der calibrirte Schenkel ist zweckmässig ausgezogen und der ausgezogene Theil durch einen Glashahn verschliessbar, so dass man in der Lage ist, darin aufgefangenes Gas jeder Zeit austreten zu lassen. Am unteren Ende des calibrirten Schenkels ist ein Gaszuleitungsröhrchen eingeschmolzen, über welches man einen mit Quetschhahn versehenen, dünnen Kautschukschlauch streift. Der obere Theil des offenen Schenkels ist häufig kugelförmig erweitert, um bequem die Flüssigkeit aufzunehmen, welche durch grössere Mengen irgend eines Gases aus dem geschlossenen calibrirten Schenkel verdrängt wird.

Senkt man den offenen Schenkel des u-förmigen Eudiometers so weit, dass das Niveau der darin vorhandenen Flüssigkeit sich unterhalb der Gaszuleitungsröhre des calibrirten Schenkels befindet, so wird, wenn man mit letzterer irgend einen Apparat verbindet, darin entwickeltes Gas beim Oeffnen des Quetschhahnes angesogen und ist so leicht in den calibrirten Schenkel des u-förmigen Eudiometers überzuführen.

Wenn man bei der Methode von Schulze-Tiemann das u-förmige Eudiometer mit 10procentiger, ausgekochter Natronlauge füllt und, nachdem die Luft aus dem Zersetzungskolben *A* (siehe Fig. 13, S. 155) auf die früher angegebene Weise vollständig entfernt worden ist, das Gasableitungsrohr des Kolbens *A* mit dem voll Wasser gespritzten Kautschukschlauch des am u-förmigen

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. (1880) 13, 1096 und Liebig's Annalen 182, 296.

Eudiometer befindlichen Gaszuleitungsrohres unter sorgfältigem Ausschluss der atmosphärischen Luft verbindet, den offenen Schenkel des Eudiometers ausreichend senkt und im Uebrigen, wie früher angegeben, operirt, so bietet die Ueberführung des entwickelten Stickoxyds in den calibrirten Schenkel des u-förmigen Eudiometers keinerlei besondere Schwierigkeiten dar. Nachdem der Apparat vollständig erkaltet ist, bringt man die Natronlauge in beiden Schenkeln des Eudiometers in das gleiche Niveau und liest so unter dem herrschenden Atmosphärendruck und bei der jeweiligen Zimmertemperatur das Volum des entwickelten Stickoxyds ab. Die Berechnung geschieht nach der S. 158 gegebenen Vorschrift.

Bei dem Uebertreiben des Stickoxyds durch heisse Wasserdämpfe wird der calibrirte Schenkel des u-förmigen Eudiometers leicht zertrümmert und immer stark erwärmt. Man muss, damit ein genügender Ausgleich zwischen den Temperaturen der Natronlauge, des abgesperrten Gases und der Luft im Versuchszimmer eintrete, den Apparat mehrere Stunden stehen lassen, bevor man das Stickoxydvolum ablesen kann. Ferner hat man zu berücksichtigen, dass die Tension der 10procentigen Natronlauge zwischen 10° und 24° um mindestens 1 bis 1,5 mm geringer als die Tension des Wassers ist.

Die angeführten, mindestens unbequemen Verhältnisse haben uns verhindert, bei der Methode von Schulze-Tiemann die allgemeine Anwendung eines u-förmigen an Stelle eines gewöhnlichen Eudiometers zu empfehlen.

Wir haben neben dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren und den vorgeschlagenen Modificationen desselben bei Wasseranalysen besonders auch die Methode von Crum-Lunge in Anwendung gebracht und uns bemüht, durch vergleichende Versuche festzustellen, was die verschiedenen Methoden leisten, wenn sie von geschickten, aber nicht besonders darauf eingeübten Experimentatoren gehandhabt werden.

Das Verfahren von Crum-Lunge hat den Nachtheil, dass die auf Nitrate zu untersuchenden Wässer dabei auf ein sehr geringes Volum einzudampfen sind und dass die in den Wässern vorhandenen Chloride vor Ausführung der Salpetersäurebestimmung behufs Entfernung des Chlors zersetzt werden müssen. Im Uebrigen gestaltet sich die Ausführung des Versuches bei dem Verfahren von Crum-Lunge entschieden einfacher, als bei der Methode von Schulze-Tiemann.

Wir theilen im Folgenden die Resultate mit, welche die in dem Berliner ersten chemischen Universitätslaboratorium ausge-

führten einschlägigen Versuche geliefert haben, indem wir ausdrücklich bemerken, dass die Genauigkeit der Versuchsergebnisse durch besondere Einübung unzweifelhaft hätte noch etwas gesteigert werden können.

Wir beginnen mit reinen Salpeterlösungen, deren Untersuchung zu den nachstehenden Zahlen führte:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm Salpeterlösung angewendet, enthaltend Milligramme N_2O_5	Gefunden nach Schulze-Tiemann						Gefunden nach Crum-Lunge im Nitrometer	
	nach dem beschriebenen Verfahren		im Apparate mit aufgeschliffener Glashaube		unter Anwendung von Kohlensäure zum Uebertreiben des entwickelten Stickoxyds			
	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
5	4,63	92,6	—	—	—	—	4,46	89,2
5	4,68	93,6	—	—	—	—	4,39	87,8
5	4,63	92,6	4,01	80,2	4,6	92,0	4,1	82,0
10	9,48	94,8	—	—	—	—	8,91	89,1
10	9,53	95,3	—	—	—	—	8,68	86,8
10	9,57	95,7	8,26	82,6	9,39	93,9	9,20	92,0
20	19,51	97,75	—	—	—	—	18,41	92,05
20	19,56	97,8	—	—	—	—	18,55	92,75
20	19,43	97,15	—	—	—	—	18,62	93,1
20	19,58	97,9	—	—	—	—	18,61	93,05
20	19,51	97,55	16,54	82,7	19,3	96,5	18,6	93,0
20	19,39	96,95	17,02	85,1	19,28	96,4	18,8	94,0

Man sieht aus diesen Zahlen alsbald, dass das Verfahren von Crum-Lunge etwas niedrigere Resultate als die Methode von Schulze-Tiemann liefert. Die nach der zuletzt genannten Methode in dem Apparate mit aufgeschliffener Glashaube ausgeführten Versuche haben erheblich zu niedrige Resultate gegeben, weil der betreffende, zum Zweck der Prüfung der Methode eigens bestellte Apparat nach kurzem Gebrauche nicht mehr vollständig schloss. Wir theilen die betreffenden Versuchsergebnisse gleichwohl mit, um von Neuem darzuthun, dass es bedenklich für den Chemiker ist, sich ohne Noth in ein Abhängigkeitsverhältniss zum Mechaniker zu begeben.

Die Zuleitung von reiner, selbstverständlich auf Abwesenheit von Luft besonders geprüfter Kohlensäure bei dem Verfahren von

Schulze-Tiemann hat, wie ersichtlich, bei den obigen Versuchen eher einen nachtheiligen als günstigen Einfluss ausgeübt.

Um den Einfluss vorhandener organischer Verunreinigungen zu prüfen, wurden reine Kaliumnitratlösungen 1) mit einer Eiweisslösung, welche ein Hühnereiweiss im Liter enthielt, 2) mit einer Caramellösung, welche im Liter die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, und 3) mit einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen, nitratfreien Menschenharns und destillirten Wassers bestand, verunreinigt und alsdann nach den Methoden von Schulze-Tiemann und Crum-Lunge untersucht. Es ergaben sich dabei die folgenden Zahlen:

Zu jedem Versuch wurden 200 ccm einer Salpeterlösung angewendet, enthaltend		Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
Milligramme N_2O_5	Verunreinigung	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	10 ccm Eiweisslösung .	9,43	94,3	8,53	85,3
20	10 „ „ .	19,5	97,5	17,57	87,85
10	10 „ Caramellösung .	9,51	95,1	4,36	43,6
20	10 „ „ . .	19,62	98,1	13,31	66,55
20	10 „ Harnlösung . . .	19,82	99,1	28,23	141,15
20	10 „ „ . . .	19,68	98,4	24,45	122,25

Die angewandten organischen Verunreinigungen haben, wie ersichtlich, nicht die Ergebnisse des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens, in sehr ausgesprochener Weise aber die Resultate der Crum-Lunge'schen Methode beeinflusst und je nach ihrer Natur bewirkt, dass die nach Crum-Lunge festgestellten Zahlen bald zu hoch, bald zu niedrig ausgefallen sind. Dieser Befund ist keineswegs überraschend, da bei der Methode von Crum-Lunge concentrirte Schwefelsäure in Anwendung kommt. Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass die Einwirkung von Salpetersäure auf die verschiedensten Arten der organischen Materie durch die gleichzeitige Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure sehr wesentlich gefördert wird. Das ist auch der Grund, wesshalb bei der Methode

von Marx-Trommsdorff organische Verunreinigungen einen so nachtheiligen Einfluss ausüben.

Wenn bei dem Verfahren von Crum-Lunge vor Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd das Chlor des vorhandenen Chlornatriums u. s. f. nicht als Chlorsilber abgeschieden wird, so bedeckt sich das Chlorsilber im Zersetzungsrohre mit einem weissen, zum grössten Theile aus Calomel bestehenden Niederschlage, welcher das Einstellen der Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen im Nitrometer erschwert. Im Uebrigen üben die Chloride bei der Methode von Crum-Lunge einen nachtheiligen Einfluss nicht aus, so lange nicht gleichzeitig auch organische Substanzen in dem zu untersuchenden Wasser zugegen sind. Es geht das aus den nachstehenden Versuchen hervor:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm einer Salpeterlösung angewendet, enthaltend		Gefunden nach Crum-Lunge	
Milligramme N_2O_5	Milligramme NaCl	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	10	9,65	96,5
10	10	9,92	99,2
10	30	10,12	101,2
20	30	20,12	101,1

Die Resultate des Crum-Lunge'schen Verfahrens werden dagegen ganz unzuverlässig, wenn man nach dieser Methode die Salpetersäure in einem Wasser bestimmt, welches neben Chloriden grössere Mengen organischer Substanzen enthält. Wir haben daher die ursprünglich von Frankland und Armstrong gegebene Vorschrift beibehalten, welche auf Entfernung des Chlors vor Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd abzielt.

Um zu ermitteln, welche Resultate mittelst des Crum-Lunge'schen Verfahrens unter ungünstigen Verhältnissen bei der Analyse von mit organischen Stoffen stark, aber natürlich verunreinigtem Wasser erhalten werden, haben wir uns Salpeterlösungen von bestimmtem Gehalte aus dem von Nitraten und Nitriten völlig freien Wasser eines in Berlin fliessenden Abzugsgrabens und reinem Kaliumnitrat dargestellt und darin nach Schulze-Tiemann und Crum-Lunge die Salpetersäure bestimmt. Um den Grund der

Verunreinigung des obigen Abzugswassers mit organischen Substanzen zu kennzeichnen, führen wir an, dass 100000 Theile des betreffenden Wassers 33 Theile Kaliumpermanganat reducirten. Die bei den Salpetersäurebestimmungen erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm der verunreinigten Salpeterlösung angewendet, enthaltend Milligramme N_2O_5	Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	9,51	95,1	8,83	88,3
10	9,52	95,2	8,79	87,9
10	9,49	94,9	9,01	90,1
10	9,52	95,2	9,10	91,0

Die angeführten Zahlen zeigen, dass unter den obigen, der Wirklichkeit völlig angepassten Verhältnissen die Ergebnisse des Crum-Lunge'schen Verfahrens allerdings immer mehr als die Resultate der Schulze-Tiemann'schen Methode hinter den thatsächlich vorhandenen Nitratmengen zurückbleiben, indessen keineswegs so unzuverlässig sind, wie nach den mit den künstlich verunreinigten Nitratlösungen gemachten Erfahrungen erwartet werden durfte.

Um die Anwendbarkeit des Crum-Lunge'schen Verfahrens bei der Wasseranalyse noch weiter zu prüfen, haben wir schliesslich auch ein nitrathaltiges Brunnenwasser wiederholt nach Schulze-Tiemann und Crum-Lunge untersucht, wobei sich folgende Zahlen ergeben haben:

Zum Versuche angewendete Menge von Wasser Nr. XXXI	Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
	Milligramme N_2O_5	= Theile N_2O_5 in 100 000 Theilen Wasser	Milligramme N_2O_5	= Theile N_2O_5 in 100 000 Theilen Wasser
500 Cubikcentimeter	38,1	7,62	33,6	6,72
500 „	37,8	7,56	34,0	6,80
250 „	18,8	7,52	16,0	6,40

Das nach dem Crum-Lunge'schen Verfahren erhaltene Stickoxyd ist von uns des Oefteren auf seine Reinheit geprüft worden; wir haben dasselbe gewöhnlich nur unbedeutend, bei vergleichenden Versuchen aber immer etwas stärker verunreinigt gefunden, als das nach der Methode von Schulze-Tiemann erzeugte Stickoxyd. Erheblichere Mengen von Stickstoff mischen sich bei dem Crum-Lunge'schen Verfahren dem Stickoxyd bei, wenn die auf Nitrate zu untersuchenden Flüssigkeiten Ammoniak oder leicht zersetzbare Ammoniakabkömmlinge, wie Harnstoff, Harnsäure u. s. f. enthalten.

Die neuerdings angestellten, auf den vorstehenden Blättern erörterten Versuche bestätigen wiederum, dass die Schulze-Tiemann'sche Methode von organischen Stoffen nicht beeinflusst wird und Resultate liefert, welche nur unbedeutend hinter der Wirklichkeit zurückbleiben, auch wenn die Methode bei der Wasseranalyse von Experimentatoren gehandhabt wird, welche sich darauf nicht längere Zeit besonders eingeübt haben.

Aus den betreffenden Versuchen geht ferner hervor, dass das Verfahren von Crum-Lunge etwas niedrigere, im Uebrigen aber, zumal bei der Wasseranalyse, zuverlässige Resultate liefert, so lange der Gehalt der zu untersuchenden nitrathaltigen Wässer an organischen Stoffen kein aussergewöhnlich hoher ist, dass aber der Anwendung des Crum-Lunge'schen Verfahrens auf Lösungen, welche neben Nitraten grössere Mengen organischer Stoffe enthalten, gewichtige Bedenken entgegenstehen.

In neuerer Zeit hat Lunge[1]) zur Ersparung der immerhin einige Zeit beanspruchenden Umrechnung des abgelesenen Gasvolums auf Normalvolum einen einfachen Apparat construirt, durch dessen Anwendung alle Thermometer- und Barometerablesungen nebst den zugehörigen Reductionsrechnungen wegfallen. Der als „Gasometer" bezeichnete Apparat besteht im Wesentlichen aus drei mit Quecksilber beschickten, unter einander durch Gummischläuche verbundenen Röhren, nämlich einer zur Aufnahme des im Crum-Lunge'schen Nitrometer entwickelten Gases bestimmten Messröhre, einer zur Einstellung auf den herrschenden Atmosphärendruck dienenden Röhre und der „Reductionsröhre", welche ein- für allemal so eingestellt werden kann, dass die Gasvolumina in auf 0^0 und 760 mm Druck reducirtem Zustande direct abgelesen werden. Wir müssen uns darauf beschränken, an dieser Stelle

---

[1]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1890 und: Berichte der deutsch. chem. Ges. 23, 440.

auf den Apparat aufmerksam zu machen. Eine Unbequemlichkeit ist mit dessen Handhabung insofern verbunden, als er die Ueberführung des im Nitrometer erzeugten Gases in einen zweiten Apparat nothwendig macht.

Durch die Verwendung von Eisen bezw. Eisenkupferpaar als Reductionsmittel hat Ulsch das Problem einer vollkommen quantitativen Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak in befriedigender Weise gelöst. Sein hierauf begründetes Verfahren der Salpetersäurebestimmung aus der Menge des gebildeten Ammoniaks hat sich in kurzer Zeit Freunde erworben, welche dasselbe angelegentlich für die Wasseranalyse empfohlen haben. Inwieweit die günstigen Urtheile über dasselbe begründet waren, suchten wir zunächst durch eine Reihe von Versuchen mit reinen Salpeterlösungen klarzustellen. Wir theilen einige Ergebnisse derselben in beifolgender Tabelle mit:

Salpeterlösung, enthaltend:		Gefunden nach Ulsch's Methode a)		Verbrauch an titrirter Säure für die Bindung des abdestillirten Ammoniaks:		
Milligramme KNO_3	= Milligramme N_2O_5	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	$^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 ccm	$^1/_{20}$ norm. H_2SO_4 ccm	Bei 0,1 ccm Unterschied an verbrauchter Säure ergeben sich Differenzen an gefundenen Proc.:
200	106,93	106,92	99,99	19,8	—	0,5
200	106,93	106,38	99,48	19,7	—	—
150	80,2	80,19	99,98	14,85	—	0,75
150	80,2	78,84	98,33	14,6	—	—
100	53,46	52,92	98,99	9,8	—	1,0
100	53,46	53,46	100,00	9,9	—	—
50	26,73	26,46	98,99	4,9	—	2,0
50	26,73	27,00	101,01	5,0	—	—
20	10,693	11,07	103,52	—	4,1	2,5 (5)
20	10,693	10,26	95,95	—	3,80	—
10	5,346	5,805	108,58	—	2,15	5,0 (10)
10	5,346	5,13	95,96	—	1,9	—

Wie man aus den vorstehenden Zahlen erkennt, lässt die Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, so lange noch nicht zu geringe Mengen von Salpetersäure zur Reduction gelangen, d. h. bis zu etwa 25 mg Salpetersäure. Gleichzeitig ersicht man aus der Tabelle, wie mit abnehmendem Salpetergehalt bei einem

Verbrauchsunterschied von nur 0,1 ccm an titrirter Säure die Differenz der in Procenten ausgedrückten Resultate zweier Bestimmungen rasch zunimmt. Versuchs- und Ablesungsfehler bis 0,1 ccm sind aber unvermeidlich auch bei Anwendung der von uns empfohlenen Correctur; sie können etwas herabgemindert werden durch Titriren mit $^1/_{20}$ normalen Lösungen, indessen bringt das Arbeiten mit so stark verdünnten Flüssigkeiten wieder Unsicherheiten im Erkennen der Endreaction mit sich. Daher kann man nach dieser Methode auf zuverlässige Resultate nur dann rechnen, wenn — wie schon bemerkt — mindestens 25 mg Salpetersäure pro Versuch zur Reduction gelangen.

Ulsch schlägt vor (a. a. O.), das Destillat in einer zur Bindung des Ammoniaks nicht ausreichenden Menge titrirter Säure aufzufangen und den Rest des nicht gebundenen Ammoniaks mit Säure vollends auszutitriren, wodurch die Zurücktitration mit Normallauge bezw. zwei Ablesungen erspart werden. Wir fanden es zweckmässiger, die schon beschriebene Correction anzuwenden, wodurch sowohl der Einfluss etwaiger, aus den Reagentien stammender, geringer Ammoniakmengen, als auch der für das Hervorrufen der Endreaction durch einen Ueberschuss an Normallösung entstehende Fehler aufgehoben wird.

Es ist vorauszusehen, dass bei Gegenwart organischer, stickstoffhaltiger Körper, welche beim Kochen mit Alkali Ammoniak oder diesem verwandte, flüchtige Basen abspalten, die Methode a) von Ulsch nicht brauchbar sein kann. Dagegen scheinen andere organische Substanzen, sowie auch Chloride die Genauigkeit des Verfahrens nicht zu beeinträchtigen, wie die folgenden Versuche zeigen:

Salpeterlösung, enthaltend:		Gefunden nach Ulsch's Methode a)	
Milligramme N_2O_5	Verunreinigung	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
25	10 ccm Caramellösung	25,35	101,40
50	10 ccm "	48,74	97,48
50	0,1 g NaCl	49,18	98,35
50	0,2 g "	49,64	99,28
50	10 ccm Eiweisslösung	60,61	121,22

Es erhellt aus den vorstehenden Darlegungen, dass sich das Ulsch'sche Destillationsverfahren besonders für die Analyse von Trinkwässern mit nicht zu geringem Salpetergehalt eignet, welche mit stickstoffhaltigen, organischen Substanzen nicht verunreinigt sind. Im Wasser enthaltenes Ammoniak kommt nicht in Betracht, da dasselbe beim Eindampfen, eventuell bei Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, sich verflüchtigt.

Der wesentlichste Nachtheil von Ulsch's Methode a) ist, dass man für jeden einzelnen Versuch nicht unbeträchtliche Mengen Wassers — für gewöhnlich 500 ccm — eindampfen muss. Dem gegenüber hat die von Ulsch auf die Ermittelung des „Wasserstoffdeficits" begründete Methode den grossen Vortheil, dass man fast nie mehr als 250 ccm eines Wassers einzudampfen braucht, mit welchen man überdies mindestens vier Salpetersäurebestimmungen ausführen kann, und zwar, wenn der Apparat einmal in Stand gesetzt und die „Probeflüssigkeit" hergestellt ist, innerhalb etwa einer Stunde. Weder die Herstellung der letzteren, noch die Ausführung des eigentlichen Verfahrens der Salpetersäurebestimmung birgt nennenswerthe Schwierigkeiten in sich, und man gewinnt schon nach wenigen Versuchen die erforderliche Uebung, wenn man sich genau an die gegebene Beschreibung der Methode hält. Etwas complicirt ist gegenüber der einfachen Berechnung der Versuchsresultate bei der ersteren Methode die Berechnung der Salpetersäure aus dem Wasserstoffverbrauch.

Wir haben die Brauchbarkeit auch dieser Methode an reinen sowie verunreinigten Salpeterlösungen von bekanntem Gehalt geprüft und die erhaltenen Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt:

Salpeterlösung, enthaltend:			Gefunden nach Ulsch's Methode b)		
Milligramme KNO_3	= Milli-gramme N_2O_5	Verunreinigung	H-Deficit ccm	= Milli-gramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
5	2,6733	. . . .	5,63	2,721	101,80
5	2,6733	. . . .	5,58	2,697	100,90
10	5,3466	. . . .	11,08	5,356	100,17
10	5,3466	. . . .	10,99	5,313	99,37
10	5,3466	. . . .	10,72	5,182	96,92
10	5,3466	. . . .	10,90	5,269	98,55
15	8,0199	. . . .	16,82	8,131	101,38
15	8,0199	. . . .	16,40	7,928	98,85
10	5,3466	25 mg KCl + 1 ccm Caramellösung . .	10,90	5,269	98,55
10	5,3466	50 mg KCl + 2 ccm Caramellösung . .	10,99	5,313	99,37
10	5,3466	0,2 ccm Harnlösung .	10,90	5,269	98,85
10	5,3466	0,5 ccm „ .	10,26	4,960	92,76
10	5,3466	1 ccm Eiweisslösung .	11,79	5,699	106,66
10	5,3466	2 ccm „ .	12,69	6,134	114,73

Eine gleich genaue Bestimmung ebenso geringer Mengen Salpetersäure, wie sie nach den obigen Zahlen vermittelst der „Deficit-Methode“ erreicht wird, gestattet keine der anderen Methoden. Nur ganz ungewöhnlich hohe Chlormengen üben eine störende Wirkung auf die Resultate des Verfahrens aus. Nach den Ermittelungen von Ulsch[1]) beträgt die höchste zulässige Menge von Chlor in 10 ccm Probeflüssigkeit annähernd

für 16,59 ccm Deficit 15 mg Cl
„ 11,06 „ „ 35 „ „
„ 5,53 „ „ 70 „ „

Wenn diese Grenzen überschritten sein sollten, so müsste man die Probeflüssigkeit mit $^1/_5$ normaler Schwefelsäure passend verdünnen. Caramellösung übte keinen, nicht zu viel Harnlösung keinen sehr bedeutenden Einfluss auf die Resultate der Bestimmungen aus. Dagegen wurde das Deficit bei Gegenwart von Eiweisslösung zu

[1]) loc. cit.

hoch. Wir schliessen uns der Ansicht Ulsch's an, welcher die gleiche Beobachtung gemacht hatte, dass der Grund dafür in der mechanischen Wirkung des beim Schütteln der Eiweisslösung entstehenden Schaumes liege, indem die in Schaumbläschen eingehüllten Säureantheile der Reduction entzogen würden. Hierdurch vergrössert sich das Wasserstoffdeficit und der daraus abgeleitete Salpetersäuregehalt. Andere, in Trinkwässern vorkommende Substanzen, wie Ammoniak etc., beeinflussen die Genauigkeit der Methode nicht.

Der Theorie nach müsste das aus 10 ccm $^1/_5$ normaler Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffvolum 22,33 ccm betragen. Es ist aber gewöhnlich etwas kleiner, was Ulsch auf die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf im Eisen enthaltene, geringe Verunreinigungen zurückführt, was aber theilweise auch von einer mit der Theorie nicht ganz übereinstimmenden Titerstellung der Säure herrühren kann. Wir bemerken übrigens, dass es durchaus nicht zum Wesen der Methode gehört, dass der Titer der Schwefelsäuren thatsächlich normal bezw. $^1/_5$ normal sei, da die Menge der Salpetersäure nicht nach der absoluten, aus einem bestimmten Säurequantum entwickelten Wasserstoffmenge bemessen, sondern aus der Differenz derjenigen Wasserstoffmengen berechnet wird, welche genau gleich grosse Schwefelsäuremengen in Abwesenheit und in Gegenwart von Salpetersäure erzeugen. Es ist aber unerlässlich, dass nur mit einer Schwefelsäure, deren Wirkungswerth auf Eisenpulver man genau kennt, die „Probeflüssigkeiten“ hergestellt werden, und dass folglich das „Normalwasserstoffvolum“ stets von Neuem bestimmt werde, sobald eine frisch bereitete Normalschwefelsäure oder ein neues Eisenpulver zur Verwendung gelangt. In Rücksicht auf die Grössenverhältnisse des Apparates ist es indessen zweckmässig, die von Ulsch gewählte Concentrationsstärke der Säuren von normal bezw. $^1/_5$ normal wenigstens annäherungsweise einzuhalten.

Die in der Tabelle Seite 177 mitgetheilten Zahlen zeigen, dass die nach dem Verfahren von Marx-Trommsdorff erhaltenen Werthe ungenaue sind, wenn das geprüfte Wasser bedeutende Mengen leicht oxydirbarer, organischer Substanzen enthielt. Der nachtheilige Einfluss der letzteren lässt sich einigermaassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Oxydation des verunreinigten Wassers mit Chamäleonlösung beseitigen. Die Schärfe der Reaction von Salpetersäure auf Indigolösung wird durch geringe Mengen in der Lösung vorhandener Chloride bedeutend gesteigert, so dass die kleinsten Spuren von Salpetersäure in diesem Falle noch entfärbend auf die entsprechenden Mengen von Indigolösung

einwirken. Die in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommenden Chloride üben daher einen günstigen Einfluss bei der Ausführung des Verfahrens von Marx-Trommsdorff aus. Die directe Titrirung des Wassers mit Indigolösung ist für eine annähernde Bestimmung der in demselben enthaltenen Salpetersäure ausreichend und wird, wie bereits früher erwähnt, mit Vortheil angewendet, um die für die Ausführung der genaueren Methoden erforderlichen Mengen des zu prüfenden Wassers festzustellen.

Ein modificirtes Verfahren der Salpetersäuretitrirung mit Indigolösung hat vor einigen Jahren J. Mayrhofer[1]) in Vorschlag gebracht, welches wir an dieser Stelle besprechen, weil es in den von A. Hilger im Auftrage der „Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie" herausgegebenen „Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen, Berlin 1885, Verlag von Julius Springer", für die Zwecke der Wasseranalyse besonders empfohlen worden ist.

Mayrhofer verwendet zum Versuch je 5 ccm von den zu prüfenden Nitratlösungen, deren Gehalt an Salpetersäure (HNO_3) zwischen 0,3 bis 6 Theilen in 100000 Theilen schwanken darf, so dass in den obigen 5 ccm thatsächlich nur 0,015 bis 0,3 mg Salpetersäure (HNO_3) zur Einwirkung auf Indigolösung kommen. Concentrirtere Nitratlösungen werden vor dem Versuche so weit verdünnt, dass ihr Gehalt an Salpetersäure zwischen die soeben bezeichneten Grenzen fällt.

Die Ausführung der Titrirung geschieht wie folgt:

Mayrhofer versetzt 5 ccm der zu untersuchenden Nitratlösung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und lässt im raschen, jedoch noch tropfenweisen Strahl die titrirte, aus reinem Indigo und Schwefelsäure bereitete Indigolösung hinzufliessen. Die letztere ist so gestellt, dass davon 5 ccm gerade genügen, um 5 ccm einer auf die soeben angegebene Weise vorbereiteten Nitratlösung, welche 0,3 mg Salpetersäure (HNO_3) — entsprechend 6 Theilen Salpetersäure in 100000 Theilen Wasser — enthalten, dauernd blaugrün zu färben.

Mayrhofer findet, dass unter den von ihm innegehaltenen Versuchsbedingungen die verbrauchten Volume der Indigolösung den vorhandenen Mengen Salpetersäure nicht genau proportional sind, sondern dass durch die nachstehend verzeichneten Cubikcenti-

[1]) Correspondenzen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. 1884, Augustheft S. 4.

meter Indigolösung die folgenden Mengen Salpetersäure in den dem Versuche unterworfenen 5 ccm Flüssigkeit angezeigt werden, nämlich durch:

Indigolösung	Salpetersäure (HNO_3)	entsprechend Theilen Salpetersäure (HNO_3) in 100000 Theilen der Lösung
5 ccm	0,3 mg	6
4,3 „	0,25 „	5
3,6 „	0,2 „	4
2,9 „	0,15 „	3
1,9 „	0,1 „	2
0,9 „	0,05 „	1
0,3 „	0,025 „	0,5
0,1 „	0,015 „	0,3

Mayrhofer hat auch die Zwischenwerthe empirisch ermittelt und das so festgestellte Verhältniss zwischen titrirter Indigolösung und Salpetersäuregehalt in einer Tafel graphisch dargestellt, welche aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Indigolösung alsbald die in einem Liter des untersuchten Wassers vorhandenen Milligramme Salpetersäure (HNO_3) ersehen lässt.

Die von Mayrhofer angegebenen Verhältnisszahlen haben wir experimentell geprüft und richtig befunden, aber nur so lange die von diesem Autor vorgeschriebenen Versuchsbedingungen — z. B. Ausführung der Titrirungen in möglichst gleichen Zeiträumen und unter Anwendung von Nitratlösungen, deren Salpetersäuregehalt nur innerhalb der oben bezeichneten Grenzen schwankt; Zufliessenlassen der titrirten Indigolösung im raschen, aber noch tropfenweisen Strahl, damit ein grösserer Ueberschuss von Indigolösung sich selbst nicht vorübergehend an irgend einer Stelle der Nitratlösuug befinden kann u. s. f. — mit peinlichster Sorgfalt innegehalten werden.

Sobald man irgend eine Versuchsbedingung ändert, z. B. eine concentrirte Schwefelsäure benutzt, welche etwas Wasser aus der Luft angezogen hat, gestalten sich die Verhältnisse zwischen den verbrauchten Cubikcentimetern der Indigolösung und den thatsächlich vorhandenen Salpetersäuremengen anders, als in der Mayrhofer'schen Tabelle angegeben, so dass jeder gewissenhafte Experimentator sich entweder längere Zeit auf die Mayrhofer'schen, im Allgemeinen unbequemen Bedingungen einüben, oder aber sich für seine Art zu manipuliren und für die von ihm benutzten Reagentien eine eigene Tabelle construiren muss.

Das Gesagte ist leicht verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass die Reaction der Salpetersäure auf Indigo nur dann gleichmässig und gleichartig verläuft, wenn die Bedingungen, unter denen sie stattfindet, von Anfang bis zu Ende des Versuches möglichst wenig von einander abweichen. Wir haben hierauf bereits bei der Beschreibung der Methode von Marx-Trommsdorff besonders aufmerksam gemacht.

Nun steigt nach den von uns gemachten Beobachtungen die Temperatur beim Vermischen von 5 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit 5 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure auf 110 bis 115° und fällt beim Zufliessenlassen von 5 ccm Indigolösung auf 90 bis 95°, während unter den bei der Methode von Marx-Trommsdorff vorgeschriebenen Bedingungen, d. h. beim Vermischen von 25 ccm Wasser mit 50 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure, eine Flüssigkeit von 120 bis 125° erhalten wird, deren Temperatur nicht merklich sinkt, wenn man bei dem Titriren die vorgeschriebene Grenze innehält, d. h. zum Versuch Nitratlösungen benutzt, welche in 25 ccm nicht mehr als 4 mg Salpetersäure enthalten, und wenn man mit einer Indigolösung titrirt, von welcher 6 bis 8 ccm 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) anzeigen.

Wenn man sich die Chemie des Indigos in das Gedächtniss zurückruft und erwägt, in wie mannigfaltig verschiedener Weise, je nach den obwaltenden Bedingungen, Salpetersäure auf Indigo einwirken kann, so ergiebt sich schon aus den soeben angeführten Beobachtungen, dass man auf zuverlässige Resultate im Allgemeinen eher bei dem Marx-Trommsdorff'schen als bei dem Mayrhofer'schen Verfahren rechnen darf.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei dem Mayrhofer'schen Verfahren die Salpetersäure thatsächlich nur in 5 ccm der Nitratlösung bestimmt und daraus der Salpetersäuregehalt von einem Liter der Nitratlösung gefolgert wird. Ein jeder bei Ausführung der Titrirung gemachte Beobachtungsfehler erscheint daher um das Zweihundertfache vergrössert in den Angaben der Analytiker. Diese Thatsache wird dadurch nicht aus der Welt geschafft, dass die betreffende Multiplication in der Mayrhofer'schen Tabelle bereits ausgeführt ist.

Bei der Methode von Marx-Trommsdorff wird die Salpetersäure in 25 ccm Wasser bestimmt und daraus der Salpetersäuregehalt von 100 ccm Wasser gefolgert. Ein etwaiger Beobachtungsfehler erscheint daher nur vervierfacht in den analytischen Angaben.

Auch in dieser Beziehung ist daher das Marx-Trommsdorff'sche Verfahren der Methode von Mayrhofer vorzuziehen.

Dagegen verdient hervorgehoben zu werden, dass die Endreaction nach Mayrhofer etwas schärfer als nach Marx-Trommsdorff zu erkennen ist; auch muss es als ein praktischer Vorzug der Mayrhofer'schen Methode bezeichnet werden, dass zur Ausführung der Titrirungen geringere Mengen von concentrirter Schwefelsäure als bei dem Verfahren von Marx-Trommsdorff erforderlich sind.

Diese Vortheile wiegen aber die erörterten Nachtheile der Mayrhofer'schen Methode nach unserer Ansicht nicht auf; wir haben daher davon Abstand genommen, die letztere für die Zwecke der Wasseranalyse zu empfehlen.

Wir haben, um ein gründliches Urtheil über die Methode von Mayrhofer zu gewinnen, einen gewandten Analytiker veranlasst, sich darauf besonders einzuüben und danach erst vergleichende Versuche mit anderen Verfahren anzustellen. Die vorstehenden Erörterungen stützen sich auf die dabei erhaltenen Resultate, mit deren Wiedergabe im Einzelnen wir dieses Werk nicht beschweren möchten.

Ein vergleichender Ueberblick über die auf den vorstehenden Blättern niedergelegten Ergebnisse der unter mannigfach variirten Bedingungen ausgeführten Bestimmungsmethoden der Salpetersäure lehrt, dass zwar in reineren Lösungen sämmtliche von uns aufgenommene Methoden befriedigende Resultate geben, dass aber ihre Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit in verschieden hohem Grade von den in den natürlichen Wässern vorkommenden Verunreinigungen beeinflusst wird und desshalb die Wahl der Methode bei der Untersuchung eines Wassers nicht von ihrer Einfachheit oder Kürze allein abhängig gemacht werden darf, sondern sich auch nach der allgemeinen Beschaffenheit des Wassers richten muss[1]).

Die rascheste Bestimmung gestattet ohne Zweifel die directe Titrirung der Salpetersäure mit Indigolösung nach Marx-Trommsdorff. Wir bedienen uns aber aus den mitgetheilten Gründen derselben vorzugsweise nur, um uns über den approximativen Salpetergehalt der Wässer zu orientiren und danach die für die Anwendung exacterer Methoden erforderlichen Wassermengen zu bemessen.

---

[1]) Von verschiedenen Seiten sind colorimetrische Methoden, so von Rosenfeld (Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, 661, 1890), von Hooker (Journ. of the Franklin Instit. 127, 459; Ref. Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 431) u. A. in Vorschlag gebracht worden, welche sich in Gegenwart zumal organischer Substanzen als ganz unzuverlässig erwiesen haben, wesshalb wir im Hinblick auf die Wichtigkeit einer genauen Salpetersäurebestimmung in Trinkwässern auf dieselben nicht näher eingegangen sind.

Die Methoden von Ulsch und Crum-Lunge lassen sich für die Analyse der meisten, nicht zu sehr verunreinigten Wässer, hauptsächlich Trinkwässer, verwerthen. Besonders vortheilhaft erweisen sich die ersteren, wenn eine ganze Reihe von Bestimmungen auszuführen ist; die „Wasserstoffdeficitmethode" gewährt ausserdem den Vorzug, die stets wünschenswerthe Ausführung von Controlbestimmungen in kürzester Zeit zu ermöglichen. Der allgemeinsten Anwendbarkeit fähig, also auch für die Untersuchung der verschiedenartigen Abwässer geeignet, ist die Methode von Schulze-Tiemann, welche wir auch für die Ausführnng vereinzelter Salpetersäurebestimmungen bevorzugen und welche in einigermaassen geschickten Händen hinreichend genaue, wenn auch im Allgemeinen um ein Geringes zu niedrige Werthe liefert.

XVII. Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure ist eine ungemein leicht zersetzliche Verbindung und tritt fast ausschliesslich in Wässern auf, welche einem mit faulender, organischer Materie durchsetzten Boden entstammen, oder in denen gewisse, durch Mikroorganismen eingeleitete Zersetzungsprocesse stickstoffhaltiger, organischer Substanzen noch andauern. Die salpetrige Säure findet sich auch in solchen Wässern gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen. Minimale Mengen von salpetriger Säure lassen sich am leichtesten und sichersten auf colorimetrischem Wege bestimmen.

Trommsdorff[1]) hat auf die durch salpetrige Säure bewirkte Bläuung von Zinkjodidstärkelösung ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure begründet, und Preusse und Tiemann[2]) haben die von Peter Griess[3]) zuerst für den Nachweis von salpetriger Säure empfohlene Metaphenylendiaminreaction zu einer quantitativ-colorimetrischen Methode ausgebildet.

Salpetrige Säure reducirt und entfärbt in Folge dessen Kaliumpermanganatlösung. Peau de St. Gilles[4]) hat zuerst vorgeschlagen, salpetrige Säure mit Chamäleonlösung zu titriren. Das

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1869, **8**, 358 und 1870, **9**, 168.
2) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1878, **11**, 627.
3) Ibid. 1878, **11**, 624.
4) Compt. rend. 1858, **46**, 624.

auf die soeben angeführte Reaction begründete Titrirverfahren ist von Feldhaus[1]) weiter ausgearbeitet und von Kubel[2]) für die Zwecke der Wasseranalyse umgestaltet worden. Die Feldhaus-Kubel'sche Methode eignet sich indessen nur zur Bestimmung etwas grösserer Mengen von salpetriger Säure in den natürlichen Wässern.

Im Folgenden beschreiben wir nach einander die drei erwähnten Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure.

1. Methode von Trommsdorff.

Bei diesem Verfahren ruft man die Farbreaction in einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers durch Hinzufügen von Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervor und erzeugt in der gleichen Quantität salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers genau unter den nämlichen Bedingungen dieselbe Färbung dadurch, dass man damit eine genügende Menge einer Nitritlösung von bekanntem Gehalt vermischt. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern dieser Lösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an salpetriger Säure.

Die Reaction der salpetrigen Säure auf Zinkjodidstärkelösung ist sehr empfindlich. Noch ein Zehnmilliontheil salpetriger Säure wird in Lösung durch Zinkjodidstärke deutlich angezeigt und schon vier Zehnmilliontheile verursachen unter sonst gleichen Umständen eine so starke Bläuung der Flüssigkeit, dass 16 bis 18 cm dicke Schichten derselben nach 25 bis 30 Minuten undurchsichtig erscheinen. Gut unterscheidbare Farbentöne treten nur innerhalb dieser Grenzen hervor, dann aber mit der grössten Schärfe, und es sind dabei noch Unterschiede wahrzunehmen, welche von einem Hundertmilliontheil salpetriger Säure herrühren. Man führt aus diesem Grunde quantitative Bestimmungen nach der obigen Methode nur dann direct aus, wenn 100 ccm des zu prüfenden Wassers mindestens 0,01 mg und höchstens 0,04 mg salpetrige Säure enthalten. Ein geringerer Gehalt lässt sich auf diesem Wege überhaupt nicht mehr quantitativ bestimmen und ein höherer macht eine vorherige, entsprechende Verdünnung des zu prüfenden Wassers mit salpetrigsäurefreiem, reinem Wasser nothwendig.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1862, 1, 426.

[2]) Journal f. prakt. Chemie 102, 229.

Ausführung des Versuches:

Man bringt 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, und beobachtet die Blaufärbung, welche nach dem Versetzen des Wassers mit 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eintritt. Erscheint die Flüssigkeit sofort oder schon nach wenigen Minuten tief dunkel gefärbt, so ist das betreffende Wasser mit salpetrigsäurefreiem, destillirtem Wasser so weit zu verdünnen, dass die Reaction erst nach Verlauf einiger Minuten eintritt. Die Verdünnung geschieht natürlich in einem bestimmten Verhältnisse, indem man 5, 10, 20, 25 bis 50 ccm zu 100 ccm auffüllt, auch ist das Resultat des Versuches in einem solchen Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren. Im anderen Falle operirt man direct mit der obigen Probe weiter.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung eines solchen Versuches in dem zu untersuchenden Wasser hat man in zwei bis vier gleich engen Cylindern von farblosem Glase je 100 ccm reines, destillirtes Wasser mit 1 bis 4 ccm einer Nitritlösung (siehe Reagentien), von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetriger Säure (N_2O_3) enthält, vermischt und darauf Zinkjodidstärkelösung und verdünnte Schwefelsäure in denselben Verhältnissen, wie oben, hinzugefügt. Indem man die Färbungen der in diesen Cylindern befindlichen Flüssigkeiten mit der Färbung vergleicht, welche in dem zur Prüfung verwandten Wasser durch Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervorgerufen wurde, erfährt man zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure liegt.

Die Färbungen beobachtet man am besten, indem man je einen der vier Vergleichscylinder neben den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder stellt und von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Wenn die Färbungen nach und nach zu intensiv geworden sind, so neigt man die beiden Cylinder in ganz gleicher Weise, um danach quer von oben wieder durch gleiche, aber weniger hohe Schichten der Flüssigkeiten auf weisses Papier zu blicken.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Resultate dieses ersten Versuches wechselnde Mengen der Nitritlösung anwendet und die Reaction in der Vergleichsflüssigkeit und dem zu prüfenden Wasser stets gleichzeitig einleitet, gelangt man dazu, in beiden denselben Farbenton herzustellen.

Es sei hier nochmals bemerkt, dass die Reaction bei so verdünnten Lösungen, wie sie für die obige Methode erforderlich sind, nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eintritt. Dieselbe Färbung muss in beiden Fällen zu gleicher Zeit erscheinen und in gleicher Weise an Intensität zunehmen; erst dann darf man darauf rechnen, dass beide Flüssigkeiten dieselben Mengen salpetriger Säure enthalten.

Der Versuch muss ferner bei Abschluss des directen Sonnenlichtes angestellt werden, da unter der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und intensivem Licht salpetrigsäurefreies Wasser, welches man mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt hat, nach einiger Zeit ebenfalls in Folge von Jodabscheidung gebläut wird.

Unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder lässt sich die salpetrige Säure auch durch Arbeiten mit ungleichen Raumtheilen des nitrithaltigen Wassers und der Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure colorimetrisch mit Jodzinkstärkelösung bestimmen. Im Uebrigen hat man dabei alle oben angeführten Bedingungen genau innezuhalten. Das Beispiel Nr. 3 erläutert das Arbeiten mit ungleichen Volumen.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. XX gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, welche man mit 2,3 ccm der obigen Nitritlösung (1 ccm = 0,01 mg salpetrige Säure, N_2O_3) versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$2{,}3 \times 0{,}01 = 0{,}023 \text{ Theile salpetriger Säure.}$$

2) 5 ccm Wasser Nr. XXI, mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, welche man mit 3,4 ccm der obigen Nitritlösung versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$3{,}4 \times 0{,}01 = 0{,}034 \times 20 = 0{,}68 \text{ Theile salpetriger Säure } (N_2O_3).$$

3) 100 ccm Wasser Nr. XXIII wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt. Ein zweiter Hehner'scher Cylinder wurde mit 3 ccm einer Nitritlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthielt, 93 ccm salpetrigsäurefreien destillirten Wassers, 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) beschickt. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe überliess man die in den beiden Cylindern befindlichen Flüssigkeiten an einem vor directem Sonnenlichte geschützten Orte etwa 20 Minuten sich selbst.

Bei der alsdann angestellten colorimetrischen Probe ergab sich, dass in beiden Cylindern Gleichheit der Farbenintensität eintrat, als man die Nitritlösung von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure bis auf 67,4 ccm hatte ablaufen lassen.

In 100 ccm dieser Lösung sind $3 \times 0,01 = 0,03$ mg und folglich in 67,4 ccm:

$$100 : 0,03 = 67,4 : x = 0,02 \text{ mg salpetriger Säure}$$

vorhanden, welche sich mithin auch in 100 ccm des untersuchten Wassers finden. 100 000 Theile Wasser enthalten also 0,02 Theile salpetriger Säure (N_2O_3).

2. Methode von Preusse und Tiemann.

Dieses Verfahren beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs, Triamidoazobenzol (Bismarckbraun), welche in saurer Lösung bei der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Metaphenylendiamin erfolgt. Die Reaction ist ungemein scharf. Ein geübtes Auge erkennt noch deutlich die Färbung, welche in einem farblosen, drei Hundertmilliontheile salpetriger Säure (N_2O_3) enthaltenden Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Metaphenylendiaminlösung nach Verlauf von etwa zehn Minuten entsteht.

Die Schärfe der Reaction bedingt, dass verschiedene Farbentöne bei derselben nur innerhalb enger Grenzen deutlich erkannt werden können. In 16 bis 18 cm hohen Schichten einer wässerigen Lösung unterscheidet das Auge am leichtesten diejenigen Farbentöne, welche durch 3 bis 30 Hundertmilliontheile salpetriger Säure (0,003 — 0,030 mg N_2O_3 in 100 ccm Wasser) hervorgerufen werden. Die dabei auftretenden Färbungen sind denen sehr ähnlich, welche Nessler'sches Reagens in stark verdünnten Ammoniaklösungen erzeugt. Unter den soeben angegebenen Bedingungen sind noch Unterschiede in den Färbungen wahrzunehmen, welche durch einen Mehr- oder Mindergehalt von 0,002 mg salpetriger Säure (N_2O_3) in 100 ccm Wasser bedingt werden. Weniger als drei Hundertmilliontheile salpetriger Säure sind in wässeriger Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen. Ueberschreitet der Salpetrigsäuregehalt des zu untersuchenden Wassers die angegebene obere Grenze, so muss das Wasser in einem bestimmten Verhältniss mit salpetrigsäurefreiem, farblosem Wasser verdünnt werden, bevor man zur Anstellung der colorimetrischen Probe schreitet.

Ausführung des Versuches:

100 ccm des zu prüfenden, salpetrige Säure enthaltenden Wassers werden in einen farblosen Glascylinder gebracht, welchen diese Flüssigkeitsmenge bis zu 16 bis 18 cm Höhe anfüllt. Man fügt alsdann 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und 1 ccm

Metaphenylendiaminlösung hinzu. Erscheint bei dem Umrühren mit einem Glasstabe sofort eine rothe Färbung, so ist der Versuch mit 50, 20 oder 10 ccm des Wassers, welche man zuvor mit salpetrigsäurefreiem, destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt hat, zu wiederholen. Die Verdünnung ist genügend, wenn eine deutliche Reaction erst nach Verlauf von einer bis zwei Minuten eintritt. Die direct bestimmte Menge von salpetriger Säure ist in diesem Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung des obigen Versuches versetzt man in drei anderen Cylindern, welche von 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe wie der erste Cylinder angefüllt werden, reines, destillirtes Wasser mit 0,3 bis 2,5 ccm einer titrirten Nitritlösung (siehe Reagentien), von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetriger Säure (N_2O_3) enthält, füllt bis zu 100 ccm auf, bringt in jeden der drei Cylinder 1 ccm verdünnter Schwefelsäure sowie 1 ccm Metaphenylendiaminlösung und vergleicht die auf diese Weise hervorgebrachten Färbungen nach Verlauf von etwa zehn Minuten mit der Färbung, welche die zu untersuchende Wasserprobe angenommen hat.

Man stellt zu dem Ende je einen der Cylinder, in welchen sich die Nitritlösungen von bekanntem Gehalt befinden, neben den Cylinder mit dem zu untersuchenden Wasser und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitsschichten auf ein untergelegtes Stück weissen Papiers. Ungemein geringe Färbungen sind noch wahrzunehmen, wenn man die Cylinder schräg stellt und die Oberflächen der Lösungen betrachtet, an welche das Licht aus den Flüssigkeiten reflectirt wird. Es versteht sich von selbst, dass man gefärbtes Licht, welches von der Umgebung auf diese Oberflächen geworfen werden kann, sorgfältig vermeiden muss, wenn man, wie zuletzt angegeben, operiren will.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Ausfall der ersten Probe wechselnde Mengen der titrirten Nitritlösung anwendet, gelingt es, in dem der Untersuchung unterworfenen Wasser und einer künstlich hergestellten Nitritlösung von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure genau dieselben Farbentöne zu erzeugen. Man hat jedoch bei diesen Versuchen auch in dem zu prüfenden Wasser stets von Neuem die Reaction auf salpetrige Säure hervorzurufen, da die Intensität der durch eine bestimmte Menge salpetriger Säure bedingten Färbung während längerer Zeit wächst. Ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in zwei verschiedenen Lösungen darf mithin aus gleichen Farbenintensitäten erst gefolgert werden, wenn

die Reaction in beiden Lösungen zu nahezu derselben Zeit eingeleitet worden ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise an Intensität zunimmt. Man setzt die Beobachtung der eintretenden Färbungen zweckmässig 20 bis 25 Minuten fort.

Das obige Verfahren lässt sich direct nur auf solche Wässer anwenden, welche farblos oder nahezu farblos sind. Gefärbte Wässer müssen zuvor entfärbt werden. Es geschieht dies, indem man die darin gelösten Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch Hinzufügen von Natronlauge und Natriumcarbonat fällt; auf 200 ccm Wasser werden 3 ccm Sodalösung (1:3) und 1/2 ccm Natronlauge (1:2) angewendet. Weiche, gefärbte Wässer versetzt man vorher mit einigen Tropfen Alaunlösung (1:10). Die färbenden Bestandtheile der Wässer gehen meist in die entstehenden Niederschläge über. Nur zuweilen führt der angegebene Weg nicht zum Ziele; in diesem Falle ist die obige Methode auszuschliessen[1]).

Unter Anwendung von Hehner'schen Cylindern kann man bei der Reaction der salpetrigen Säure auf Metaphenylendiamin die colorimetrische Probe ebenfalls in ungleichen Raumtheilen des der Untersuchung unterworfenen Wassers und der Vergleichsflüssigkeit ausführen, vorausgesetzt, dass man im Uebrigen alle oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet. Das zweite Beispiel erläutert diese Modification des soeben beschriebenen Verfahrens.

Beispiele.

1) 40 ccm Wasser Nr. XXIV, mit salpetrigsäurefreiem Wasser auf 100 ccm verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, welche man mit 3,2 ccm der obigen Nitritlösung (1 ccm = 0,01 mg N_2O_3) versetzt hatte.

100000 Theile Wasser enthalten also:

3,2 × 0,01 = 0,032 × 2,5 = 0,08 Theile salpetriger Säure (N_2O_3).

2) 100 ccm Wasser Nr. XXV wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung versetzt. Einen zweiten Hehner'schen Cylinder beschickte man mit 2,5 ccm der obigen Nitritlösung, 95,5 ccm salpetrigsäurefreien, destillirten Wassers, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe wurden beide Cylinder 15 Minuten bei Seite gestellt.

Bei der alsdann ausgeführten colorimetrischen Probe zeigte es sich, dass in beiden Cylindern Gleichheit der Farbintensitäten eintrat, als man das zu untersuchende Wasser bis auf 59,2 ccm hatte ablaufen lassen. In diesen

[1]) Man vergleiche darüber die „Bemerkungen zu den Bestimmungen der salpetrigen Säure“, S. 214.

59,2 ccm sind mithin 2,5 × 0,01 = 0,025, und folglich in den in dem Hehner'schen Cylinder ursprünglich befindlichen 102 ccm Flüssigkeit

$$59{,}2 : 0{,}025 = 102 : x = 0{,}043 \text{ mg salpetriger Säure}$$

enthalten.

In 100 000 Theilen Wasser befinden sich daher 0,043 Theile salpetriger Säure (N_2O_3).

3. Methode von Feldhaus-Kubel.

Dieselbe beruht, wie schon bemerkt, auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung). Man führt dabei den Versuch zweckmässig in folgender Weise aus:

100 ccm des zu prüfenden, nitrithaltigen Wassers werden mit einem Ueberschusse von $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung (5, 10, 15 bis 20 ccm) versetzt und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert. Die überschüssige Kaliumpermanganatlösung zersetzt man ohne Verzug durch eine damit titrirte Eisenammonsulfatlösung (siehe Reagentien) und fügt von ersterer nochmals bis zur schwachen Röthung hinzu.

Da der Titer der Eisenoxydullösung sich leicht ändert, so empfiehlt es sich, denselben stets von Neuem zu controliren; aus diesem Grunde lässt man nach beendigtem Versuche die dabei verwandten Cubikcentimeter Eisenlösung nochmals hinzufliessen, um mit Kaliumpermanganat abermals bis zur schwachen Röthung zu titriren.

Bei Ausführung des Versuches hat man darauf zu achten, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers mindestens 15° C. betrage und 22 bis 25° C. nicht übersteige. Operirt man unter Innehaltung dieser Bedingung möglichst schnell, so sind gleichzeitig anwesende organische Substanzen ohne wesentlichen Einfluss auf die Resultate der Methode.

B e r e c h n u n g: Kaliumpermanganat oxydirt salpetrige Säure zu Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{235}{5\,NO_2H} + \underset{316}{2\,KMnO_4} + 3\,H_2SO_4 = 5\,NO_3H + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O.$$

5 Molecüle HNO_2 (= 235) entsprechen 2,5 Molecülen N_2O_3 (= 190); 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung enthält 0,000316 g Kaliumpermanganat und oxydirt 0,00019 g salpetriger Säure (N_2O_3) zu Salpetersäure.

Zieht man von der Gesammtmenge der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die Zahl der hinzugesetzten Cubikcentimeter Eisenammonsulfatlösung ab und multiplicirt die Differenz mit **0,00019**, so findet man den Gehalt an salpetriger Säure (N_2O_3) der zum Versuch benutzten Wassermenge. Denselben berechnet man für 100 000 Theile Wasser.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. XXI, mit 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 ccm Eisenoxydullösung versetzt, erforderten zur abermaligen, schwachen Röthung noch 3,6 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 ccm der Eisenoxydullösung entsprachen genau 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung:

$$10 + 3{,}6 = 13{,}6 \text{ ccm.} \quad 13{,}6 - 10 = 3{,}6 \text{ ccm.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{3{,}6 \times 0{,}00019 \times 100\,000}{100} = 0{,}684 \text{ Theile salpetriger Säure } (N_2O_3).$$

Nach Trommsdorff sind in 100 000 Theilen desselben Wassers 0,68 Theile salpetriger Säure (N_2O_3) gefunden worden.

2) 100 ccm Wasser Nr. XXII, mit 5 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 ccm Eisenoxydullösung versetzt, gebrauchten zur abermaligen, schwachen Röthung noch 6,0 ccm $^1/_{100}$ Chamäleonlösung. 100 ccm der Eisenoxydullösung entsprachen 9,9 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung:

$$5 + 6{,}0 = 11{,}0 \text{ ccm.} \quad 11{,}0 - 9{,}9 = 1{,}1 \text{ ccm.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{1{,}1 \times 0{,}00019 \times 100\,000}{100} = 0{,}209 \text{ Theile salpetriger Säure } (N_2O_3).$$

Nach Trommsdorff sind in 100 000 Theilen desselben Wassers 0,185 Theile salpetriger Säure (N_2O_3) gefunden worden.

Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Wässer, in denen salpetrige Säure auftritt, enthalten gewöhnlich gleichzeitig erhebliche Mengen leicht zersetzlicher organischer Substanzen. Für die Wasseranalyse ist es daher von Bedeutung, zu ermitteln, ob organische Stoffe störend bei der Bestimmung der salpetrigen Säure einwirken, ob und inwiefern sie also die Resultate der dazu angewandten Methoden beeinflussen.

Wir haben zu dem Ende die folgenden Versuche angestellt:

Mit Hülfe einer titrirten, reinen Kaliumnitritlösung (aus krystallisirtem Silbernitrit bereitet), einer Caramellösung, welche die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel zum Liter gelöst

enthielt, einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, und einer Eiweisslösung, welche man durch Auflösen des Eiweisses eines Hühnereies in einem Liter destillirten Wassers erhalten hatte, wurden, nachdem man in den drei zuletzt genannten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von salpetriger Säure nachgewiesen hatte, reine und verunreinigte Nitritlösungen von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure bereitet.

Bei der Prüfung dieser Lösungen nach dem Verfahren von Trommsdorff ergaben sich die folgenden Resultate:

I.

Reine Lösungen.

100 ccm enthielten Milligramme N_2O_3	Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 14 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
0,005	50 Minuten	nicht beobachtet
0,01	40 „	„ „
0,02	18 bis 20 „	60 bis 70 Minuten
0,03	14 „	40 „
0,04	8 bis 10 „	30 „

II.

Verunreinigte Lösungen.

100 ccm enthielten		Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
Milligramm N_2O_3	Cubikcentim. Caramellösung		
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	40 bis 45 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	25 bis 30 „	„ „
0,04	2	14 „	35 bis 40 Minuten

III.

Verunreinigte Lösungen.

100 ccm enthielten		Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
Milligramme N_2O_3	Cubikcentim. Harnlösung		
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	70 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	45 bis 50 „	„ „
0,04	2	35 bis 40 „	„ „

Da, wo ein Undurchsichtigwerden der Flüssigkeit nicht beobachtet wurde, trat dieses entweder gar nicht, oder erst nach Verlauf mehrerer Stunden ein.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass fremde organische Substanzen sehr wohl im Stande sind, die Reaction sehr kleiner Quantitäten gleichzeitig vorhandener salpetriger Säure auf Zinkjodidstärkelösung zu verhindern oder erheblich abzuschwächen. Die in einem solchen Falle nach Trommsdorff ermittelten Werthe sind daher zu niedrige. Ein nachtheiliger Einfluss der organischen Substanzen macht sich jedoch nur dann bemerklich, wenn sie in grösserer Menge in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe zugegen sind und wird selbstverständlich fast vollständig beseitigt, wenn der Gehalt des verunreinigten Wassers an salpetriger Säure ein so grosser ist, dass man das ursprüngliche Wasser für die Zwecke des Versuches stark mit destillirtem Wasser verdünnen muss.

Die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction lässt sich etwas dadurch steigern, dass man die anzuwendende Stärkelösung mit grösseren Mengen von Zinkjodid versetzt, aber die Reinheit der Farbe wird dadurch beeinträchtigt; es empfiehlt sich daher, in Bezug hierauf streng an dem in einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien etc.) angegebenen Verhältnisse festzuhalten.

Das Verfahren von Preusse und Tiemann haben wir ebenfalls auf stark verunreinigte Nitritlösungen vielfach angewendet, ohne indessen einen nachtheiligen Einfluss der darin vorhandenen organischen Stoffe auf den Verlauf der Reaction von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin constatiren zu können.

Die Zuverlässigkeit des auf diese Reaction begründeten colorimetrischen Verfahrens ergiebt sich auch aus den folgenden Versuchen:

Stark verunreinigte Nitritlösungen von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure wurden durch Verdünnen einer titrirten Kaliumnitritlösung mit wechselnden Mengen eines an verwesender organischer Materie reichen, von salpetriger Säure völlig freien, einem Berliner Abzugsgraben entnommenen Wassers bereitet und nach Preusse und Tiemann von einem geschickten, aber auf die betreffende Methode nicht besonders eingeübten Experimentator untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate sind die folgenden:

100 ccm der zum Versuch angewandten Lösungen enthielten Milligramme N_2O_3	In 100 ccm der betreffenden Lösung wurden gefunden Milligramme N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
0,025	0,023	92
0,025	0,026	104
0,025	0,028	112
0,025	0,025	100
0,05	0,05	100
0,05	0,052	104
0,05	0,046	92
0,05	0,048	96
0,1	0,097	97
0,1	0,095	95
0,1	0,099	99
0,1	0,108	108

Die beiden colorimetrischen Methoden eignen sich besonders zu der Bestimmung minimaler Quantitäten salpetriger Säure (von Million- und Zehnmilliontheilen); grössere Mengen dieser Säure lassen sich auf gleiche Weise nicht mit derselben Sicherheit ermitteln, weil man den Versuch in einem solchen Falle nur mit einer ausserordentlich stark verdünnten Wasserprobe anstellen kann und jeder bei der Prüfung derselben gemachte geringe Beobachtungsfehler durch Multiplication mit dem Verdünnungscoëfficienten zu bedeutend vergrössert wird.

Enthalten 100 ccm des zu prüfenden Wassers mehr als 1 mg salpetriger Säure, so führt man die Bestimmung derselben besser

nach der Methode von Feldhaus-Kubel aus, durch welche jedoch geringere Mengen als 0,1 bis 0,2 mg salpetriger Säure in 100 ccm Wasser nicht mehr ermittelt werden können.

Bei der vergleichenden Prüfung mehrerer, wie oben beschrieben bereiteter Nitritlösungen wurden nach dem Verfahren von Feldhaus-Kubel die folgenden Resultate erhalten:

Lösung enthaltend in 100 ccm		Zur Oxydation verwandte Cubikcentim. $^1/_{100}$ norm. Chamäleonlösung	In 100 ccm gefundene Milligramme N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
organische Verbindungen	Milligramme N_2O_3			
—	1,254	6,6	1,254	100,0
10 ccm Caramellösung . .	1,254	6,76	1,284	102,3
5 „ „ . .	1,254	6,58	1,250	99,7
10 „ „ . .	0,627	3,63	0,689	109,8
5 „ „ . .	0,627	3,43	0,651	103,8
2 „ Eiweisslösung . .	1,254	6,35	1,206	96,2
2 „ Harnlösung . . .	1,254	6,35	1,206	96,2
2 „ „	0,627	3,30	0,627	100,0

Die angeführten Cubikcentimeter Chamäleonlösung sind Mittelzahlen aus sechs Versuchen, bei denen sich durch verschieden schnelles Arbeiten Unterschiede bis zu 0,2 ccm (entsprechend 0,038 mg N_2O_3) herausstellten.

Wie ersichtlich, ist die Uebereinstimmung der wirklich vorhandenen mit den durch die Methode von Feldhaus-Kubel ermittelten Mengen salpetriger Säure eine nahezu vollständige; nur in wenigen Fällen haben auch die anwesenden organischen Substanzen eine geringe reducirende Wirkung auf die Chamäleonlösung ausgeübt und dadurch eine fälschliche Erhöhung des Resultates veranlasst, welche jedoch ihrer Kleinheit halber vernachlässigt werden darf.

Die vorstehenden Versuche bestätigen daher den von uns schon bei der Beschreibung der Feldhaus-Kubel'schen Methode in Bezug auf die Genauigkeit derselben gethanen Ausspruch.

Wie aus einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen) ersichtlich sein wird, wendet man die letz-

tere Methode mit Vortheil an, um die für die colorimetrischen Verfahren erforderliche Nitritlösung von bestimmtem Gehalt aus dem Kaliumnitrit des Handels darzustellen und um den leicht veränderlichen Titer dieser Lösung zu controliren.

Die beiden colorimetrischen Verfahren einerseits und die Methode von Feldhaus-Kubel andererseits sind nicht gleichwerthig, sondern ergänzen einander und lassen daher keinen ungezwungenen Vergleich zu. Trotzdem stellen wir im Folgenden einige Zahlen zusammen, welche bei der Untersuchung von drei verunreinigten Nitritlösungen nach den Methoden von Trommsdorff und von Feldhaus-Kubel erhalten wurden; die Lösungen sind von dem einen von uns bereitet und von Herrn Reymann im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin untersucht worden.

Lösung enthaltend in 100 ccm		Nach Trommsdorff gef. Milligr. N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3	Nach Feldhaus-Kubel gef. Milligr. N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
Verunreinigungen	Milligr. N_2O_3				
2 ccm Caramellösung	2,508	2,500	99,6	2,432	96,9
2 „ Harnlösung	4,103	3,800	92,6	3,933	95,9
1,6 „ Eiweisslösung	3,625	3,600	99,3	3,629	100,1

Bei den Versuchen nach Trommsdorff wurde 1 ccm der obigen Lösungen mit salpetrigsäurefreiem, destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt.

Die Resultate der beiden Methoden stimmen unter einander und mit der Wirklichkeit nahezu überein und zeigen, welchen Grad von Genauigkeit man auch bei der Bestimmung verhältnissmässig grösserer Mengen salpetriger Säure mittelst des colorimetrischen Verfahrens erreichen kann; aber man muss mit sehr genauen Messinstrumenten arbeiten und einige Uebung im Erkennen der Farbreaction erworben haben, wenn man dabei grössere Fehler vermeiden will.

Gegen die Methode von Trommsdorff ist eingewendet worden[1]), dass Jod aus Lösungen der Metalljodide auch durch Ferrisalze in Freiheit gesetzt wird, und dass mithin Jodzinkstärkelösung in eisenhaltigen Wässern eine Bläuung hervorrufen könne,

[1]) z. B. C. Aeby, Zeitschrift f. anal. Chemie 12, 378.

welche nicht von salpetriger Säure herrühre. Dieser Einwand ist durchaus berechtigt; bereits 1 mg Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$) ruft in 100 ccm eines mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzten Wassers eine deutliche Bläuung hervor. Die Anwesenheit von salpetriger Säure in Wässern, welche die obige Reaction zeigen, darf daher mit Bestimmtheit erst gefolgert werden, nachdem man sich von dem Nichtvorhandensein von Eisensalzen in diesen Wässern überzeugt hat.

Obschon die Bläuung der Jodzinkstärke nur durch Eisenoxyd- und nicht auch durch Eisenoxydulsalze erzeugt wird, ist es doch angezeigt, das Trommsdorff'sche Verfahren auf eisenhaltige Wässer überhaupt nicht anzuwenden, da in denselben neben Ferroverbindungen fast ausnahmslos auch Ferriverbindungen, z. B. aufgeschwemmtes Eisenoxydhydrat neben durch Kohlensäure in Lösung gehaltenem Ferrocarbonat, vorkommen.

Wässerige Lösungen von Metaphenylendiamin sind gegen Ferriverbindungen, namentlich Ferrichlorid, ebenfalls sehr empfindlich und werden dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt. Weit indifferenter gegen Ferrisalze verhält sich dagegen eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Metaphenylendiamin. Wenn man daher bei der Prüfung eines Wassers auf salpetrige Säure nach Preusse und Tiemann, wie vorgeschrieben, zunächst verdünnte Schwefelsäure und dann erst Metaphenylendiaminlösung hinzufügt, so wird die eintretende Reaction der salpetrigen Säure durch kleine Mengen vorhandener Eisenverbindungen nicht wesentlich beeinflusst. Nach den von Preusse und Tiemann gemachten Erfahrungen darf der Eisengehalt eines nitrithaltigen Wassers auf 1 bis 2 mg Eisen in 100 ccm Wasser (Verhältniss 1 — 2 : 100000) steigen, ohne dass in einem solchen Wasser auf Zusatz von Metaphenylendiamin eine andere Reaction als in einem eisenfreien Wasser von gleichem Gehalt an salpetriger Säure entsteht. Eine so grosse Menge von Eisenverbindungen findet sich nur selten in natürlichen Wässern. Soweit der störende Einfluss von Ferrisalzen in Betracht kommt, muss man daher der Methode von Preusse und Tiemann vor der von Trommsdorff unzweifelhaft den Vorzug geben.

Kämmerer[1]) glaubt, dass bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in verunreinigten Wässern, welche gleichzeitig Nitrate und organische Substanzen enthalten, Fehler sich daraus ergeben können, dass die aus den Nitraten durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 12, 377; Journ. pr. Chemie 11, 63.

Salpetersäure im Verlauf des Versuches durch organische Stoffe theilweise zu salpetriger Säure reducirt werde. Es sei mithin möglich, dass in derartigen Wässern salpetrige Säure gefunden werde, obschon sie sich darin ursprünglich nicht finde. Kämmerer meint, dass diese Fehlerquelle bei der Methode von Trommsdorff ausgeschlossen werde, wenn man, statt mit verdünnter Schwefelsäure, mit Essigsäure ansäure, welche letztere nur die Nitrite und nicht auch die Nitrate zersetze.

Nun haben bereits Fresenius[1]) und Fischer[2]) darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit der Reaction von salpetriger Säure auf Jodzinkstärkelösung durch diese Abänderung erheblich beeinträchtigt wird.

Gratama[3]) hat in Wässern, welche organische Verunreinigungen enthalten, eine Reduction der durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Salpetersäure zu salpetriger Säure nicht constatiren können und hält daher das von Kämmerer ausgesprochene Bedenken für unberechtigt.

Mit den erwähnten Beobachtungen von Fresenius, Fischer und Gratama stehen die folgenden Ergebnisse der von Preusse und Tiemann[4]) vor mehreren Jahren angestellten Versuche vollständig im Einklang.

Nach Kämmerer's eigenen Angaben ruft in einer mit Essigsäure angesäuerten reinen Nitritlösung Jodzinkstärkelösung eine schwach violette Färbung erst hervor, wenn in 100 ccm der Nitritlösung mindestens 0,044 mg salpetriger Säure N_2O_3 enthalten sind, während bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure noch 0,01 mg salpetriger Säure in 100 ccm Wasser durch Jodzinkstärkelösung sehr deutlich nachzuweisen sind.

Organische Substanzen, welche sich in verdünnten Nitritlösungen befinden, verzögern, wie oben dargethan ist, bei dem Trommsdorff'schen Verfahren das Eintreten der Farbreaction. Der nachtheilige Einfluss der organischen Verunreinigungen wird aber noch gesteigert, wenn man zum Ansäuern Essigsäure an Stelle von Schwefelsäure benutzte.

Um festzustellen, ob unter den bei dem Verfahren von Trommsdorff innegehaltenen Bedingungen eine Reduction vorhandener Salpetersäure durch leicht zersetzliche organische Stoffe in Frage kommen kann, haben Preusse und Tiemann eine

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 12, 427.
2) Dingler's pol. Journ. 112, 405.
3) Zeitschrift für analyt. Chemie 14, 72.
4) Berichte der deutsch. chem. Ges. 1888, 11, 633.

Reihe von stark verunreinigten Nitratlösungen mittelst Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft. Die zu den Versuchen benutzten, vollständig nitritfreien Nitratlösungen enthielten in 100 ccm 1 bis 12 mg Salpetersäure (N_2O_5), 1 bis 2 ccm eines normalen Menschenharns und zum Theil auch $1/2$ ccm einer durch Gährung aus Zucker erhaltenen concentrirten Milchsäurelösung, in welcher sich Zersetzungsproducte faulenden Käses befanden. In keiner dieser Lösungen trat nach Verlauf von 30 bis 40 Minuten eine wahrnehmbare Bläuung ein. Ebensowenig haben sie bei der Untersuchung stark verunreinigter Berliner Grundwässer, welche sehr bedeutende Mengen von Nitraten und organischen Substanzen neben einander enthielten, jemals eine nachträgliche Bildung von salpetriger Säure beobachtet.

Die Befürchtung Kämmerer's, dass sich aus dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine Fehlerquelle für die Bestimmung der salpetrigen Säure in verunreinigten, nitrathaltigen Wässern ergeben könnte, erscheint somit vollständig unbegründet und der Vorschlag Kämmerer's, die Schwefelsäure durch Essigsäure zu ersetzen, muss aus den oben angeführten Gründen, soweit das Verfahren von Trommsdorff in Betracht kommt, als durchaus unzweckmässig bezeichnet werden.

Die Empfindlichkeit der Reaction von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin wird dagegen nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern sogar etwas erhöht, wenn man mit Essigsäure, statt mit Schwefelsäure, ansäuert. Wir haben gleichwohl die Anwendung der ersteren Säure bei dem Verfahren von Preusse und Tiemann nicht empfohlen, weil der nachtheilige Einfluss etwa vorhandener Ferriverbindungen, welcher durch Schwefelsäure aufgehoben wird, wieder hervortritt, wenn man mit essigsauren Lösungen arbeitet. Auch sind die in schwefelsaurer Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nachweisbaren Mengen von salpetriger Säure bereits so minimale, dass eine geringe Verschärfung der Reaction nach dieser Richtung ohne wesentliche Bedeutung ist.

Wasserstoffsuperoxyd, welches die Jodzinkstärkelösung bläut, wirkt in verdünnter Lösung, wie P. Griess[1]) dargethan hat, auf Metaphenylendiamin nicht ein. Dieses Verhalten dürfte bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in Meteorwässern, in welche unter Umständen kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd übergehen[2]), einige Beachtung verdienen.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 11, 626.

[2]) Siehe z. B. C. Wurster, Ber. der deutsch. chem. Ges. 19, 3208.

Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass von den beiden colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure die von Preusse und Tiemann im Allgemeinen von Fehlerquellen am freiesten ist. Gleichzeitig verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass geringe Färbungen der natürlichen Wässer, welche auf die früher angegebene Weise nicht zu beseitigen sind, bei dem Verfahren von Trommsdorff weniger störend als bei der Methode von Preusse und Tiemann wirken.

Nun hat Fresenius[1]) bereits vor längerer Zeit vorgeschlagen, diese Schwierigkeit durch Destillation der mit Essigsäure angesäuerten Wässer aus dem Wege zu räumen und die salpetrige Säure im Destillat zu bestimmen. Er betont, dass die gesammte Menge der vorhandenen salpetrigen Säure in die ersten Antheile des Destillats übergeht und dass daher die Destillation mit Vortheil angewandt werden kann, um sehr verdünnte Lösungen dieser Säure für die Zwecke der quantitativen Bestimmung zu concentriren.

Gegen die Anwendung dieser Methode bei der Wasseranalyse hat Kämmerer[2]) geltend gemacht:

1) dass im Wasser vorhandene Nitrate zuweilen durch gleichzeitig anwesende organische Substanzen bei erhöhter Temperatur theilweise zu Nitriten reducirt werden und dass in Folge dessen salpetrige Säure in das Destillat übergehen könne, welche in dem der Untersuchung unterworfenen Wasser ursprünglich nicht vorhanden gewesen sei, sowie

2) dass durch Essigsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure von der im Wasser befindlichen organischen Materie zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt und mithin vollständig übersehen werden könne.

Fresenius[3]) hält diesen Bedenken gegenüber sein Verfahren aufrecht; er stützt sich dabei auf eine Untersuchung Plugge's[4]), welcher nachgewiesen hat, dass selbst stark reducirende, organische Stoffe, wie Traubenzucker und Pepton, unter den bei dem obigen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen nicht zersetzend auf verdünnte Nitratlösungen einwirken, und auf eigene Versuche, bei denen der gesammte Salpetrigsäuregehalt zweier mit Essigsäure angesäuerter, vorher mit Traubenzucker oder Humussäure versetzter, titrirter Nitritlösungen im Destillat wiedergefunden wurde.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chem. 12, 427; 15, 230.

2) loc. cit.

3) loc. cit.

4) Zeitschrift f. analyt. Chem. 9, 136.

Kämmerer[1]) kommt später nochmals auf die in der Hitze durch organische Stoffe bewirkte, partielle Reduction der in manchen natürlichen Wässern vorhandenen Nitrate zurück. Kämmerer weist nach, dass mit Schwefelsäure angesäuerte Nitratlösungen, welche erhebliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, bei der Destillation während längerer Zeit nicht unbeträchtliche Mengen von salpetriger Säure liefern und dass im Allgemeinen bei längerem Erhitzen stark verunreinigter Wässer, z. B. bei andauerndem Kochen derselben zum Zweck der Bestimmung der vorübergehenden Härte, die darin gelösten Stoffe sich gegenseitig in sehr bemerkbarer Weise zersetzen. Wie ersichtlich ist, lassen sich die Resultate dieser Versuche nicht gegen die von Fresenius vorgeschlagene Methode geltend machen, da Fresenius mit Essigsäure und nicht mit Schwefelsäure ansäuert und mithin Lösungen destillirt, in denen gebundene, nicht aber freie Salpetersäure, wie bei Kämmerer's Versuchen, vorhanden ist. Auch ist zu berücksichtigen, dass eine durch längeres Erhitzen verunreinigter Wässer veranlasste Reduction von geringen Mengen der vorhandenen Nitrate zu Nitriten, selbst wenn sie im Widerspruch mit Plugge's Angaben eintreten sollte, für das Verfahren von Fresenius, bei welchem man die salpetrige Säure durch eine nur kurze Zeit andauernde Destillation bestimmt, ohne Bedenken sein würde. Der einzige, unter Anwendung von Essigsäure von Kämmerer ausgeführte Versuch spricht ausserdem für und nicht gegen die Methode von Fresenius.

Nach Versuchen von Preusse und Tiemann[2]) verdient dagegen der zweite von Kämmerer erhobene Einwand, dass freie salpetrige Säure während der Destillation durch gleichzeitig anwesende organische Stoffe theilweise zersetzt werde und daher nicht vollständig im Destillat wieder erscheine, einige Beachtung.

Preusse und Tiemann haben vielfach constatirt, dass keinerlei Verluste eintreten, wenn man reine Nitritlösungen nach Fresenius' Vorschrift der Destillation unterwirft, dass man aber aus stark mit organischer Materie verunreinigten Nitritlösungen häufig etwas zu wenig salpetrige Säure erhält. So wurden z. B. in dem Destillat von 300 ccm eines verunreinigten, aber völlig nitritfreien Wassers, welche man vor der Destillation und dem Ansäuern mit Essigsäure mit 0,08 mg salpetriger Säure (N_2O_3) versetzt hatte, nur 0,04 mg salpetriger Säure wiedergefunden, während der mit

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie **14**, 316.

[2]) loc. cit.

einer reinen Nitritlösung von ähnlich geringem Gehalt an salpetriger Säure angestellte Controlversuch ein genau stimmendes Resultat lieferte.

Das Verfahren von Preusse und Tiemann ist unter Einschaltung der von Fresenius empfohlenen Destillation auch auf stark gefärbte, nitrithaltige Wässer anwendbar. Aus den soeben erläuterten Gründen vermeiden wir gleichwohl, wo immer dies angeht, die salpetrige Säure auf diesem Wege zu isoliren, und ziehen im Allgemeinen vor, diejenigen Wässer, welche durch Fällen des gelösten Calciumbicarbonats etc. nicht genügend zu entfärben sind und bei denen die Metaphenylendiaminreaction daher scharfe Resultate nicht giebt, direct nach Trommsdorff auf salpetrige Säure zu untersuchen. Im letzteren Falle darf man indessen nicht unterlassen, das betreffende Wasser auf Eisenverbindungen zu prüfen, da die Ergebnisse der Trommsdorff'schen Methode, wie oben erläutert, nur bei Abwesenheit von Ferrisalzen verlässlich sind.

XVIII. Bestimmungen der Schwefelsäure.

Der Schwefelsäuregehalt eines Wassers ist sicher und durchaus nicht schwierig auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällen der Schwefelsäure mittelst Baryumchlorids und Wägen des ausgefällten Baryumsulfats zu ermitteln.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure nimmt indessen einige Zeit in Anspruch.

Zum Zweck der Zeitersparniss bei der Wasseranalyse sind von Wildenstein[1]) und von Boutron und Boudet[2]) zwei volumetrische Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden, welche sich allerdings bis jetzt nicht allgemeiner eingebürgert haben, nach den von uns eingezogenen Erkundigungen aber in einigen Laboratorien benutzt werden.

Um den Anforderungen auch der letzteren gerecht zu werden, erläutern wir neben dem gewichtsanalytischen Verfahren auch die erwähnten beiden Titrirmethoden.

1. Gewichtsanalytische Methode.

200 bis 300 ccm, erforderlichen Falles auch mehr, des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1, 323.

[2]) Trommsdorff, Zeitschrift f. analyt. Chemie 8, 340.

in einem Becherglase vorsichtig bis zum Sieden erhitzt. Darauf fügt man unter Umrühren zuerst wenig von einer heissen, stark verdünnten Baryumchloridlösung (1 : 40) und später, nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten, noch so viel von einer etwas concentrirteren, kalten Lösung desselben Reagens hinzu, dass die Fällung jedenfalls vollständig wird, jedoch nur ein geringer Ueberschuss des Fällungsmittels in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst nach ein bis zwei Stunden die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den am Boden des Becherglases zurückbleibenden Niederschlag drei- oder viermal mit destillirtem Wasser aus, bringt ihn auf das Filter, die letzten Theilchen mit Hülfe einer Federfahne oder eines am unteren Ende mit Kautschuk umgebenen Glasstabes, und wäscht ihn so lange mit siedendem Wasser aus, als ein Tropfen des Filtrats noch durch Schwefelsäure getrübt wird oder, auf dem Deckel des Platintiegels verdampft, einen Rückstand hinterlässt. Nach dem Trocknen des Niederschlages trennt man ihn möglichst vollständig vom Filter, bringt ihn in einen Platin- oder Porcellantiegel und verascht das Filter an einer Platinspirale. Man glüht den Tiegel etwa 10 Minuten über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Um den durch das Trocknen des Niederschlages entstehenden Zeitverlust zu umgehen, kann man auch das Filter sammt Niederschlag noch feucht in den Tiegel bringen. Man legt den Deckel auf und erhitzt mit der Flamme eines Bunsenbrenners von oben her, bis alles Wasser verdampft ist und das Filter zu verkohlen beginnt, entzündet dasselbe in dem nun schief gestellten, offenen Tiegel und glüht, bis alle Kohle vollkommen verbrannt ist. Man lässt hierauf erkalten, befeuchtet den Niederschlag mit einigen Tropfen concentrirter, reiner Schwefelsäure, legt den Deckel auf und verdrängt die überschüssige Säure, indem man wieder von oben her stark erhitzt. Entweichen keine Säuredämpfe mehr, so glüht man noch einige Minuten, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Berechnung: Das Gewicht des Baryumsulfats, mit 0,3433 multiplicirt ($SO_3 : BaSO_4 = 80 : 233 = 0,3433$), zeigt das Gewicht der Schwefelsäure als SO_3 an, welche in der zum Versuch benutzten Wassermenge enthalten war. Dasselbe wird für 100 000 Theile Wasser umgerechnet.

Beispiel.

300 ccm Wasser Nr. I, in obiger Weise behandelt, gaben 0,377 g Baryumsulfat, entsprechend:

$$0{,}377 \times 0{,}3433 = 0{,}12942 \text{ g Schwefelsäure } (SO_3);$$

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{0{,}12942 \times 100000}{300} = 43{,}14 \text{ Theile Schwefelsäure } (SO_3).$$

Sind in 100000 Theilen Wasser nur vier Theile Schwefelsäure enthalten, so ist die Bestimmung, bei Anwendung von 300 ccm des betreffenden Wassers, ohne jedes vorbereitende Concentriren noch ausführbar. Die quantitative Abscheidung noch kleinerer Mengen von Schwefelsäure als Baryumsulfat erfordert aber ungebührlich lange Zeit. Bei geringerem Schwefelsäuregehalt verdampft man daher 600 bis 800 ccm des zu prüfenden Wassers unter Zusatz von reiner Salzsäure auf ca. 100 ccm, filtrirt die concentrirte Flüssigkeit, wäscht das Filter sorgfältig mit destillirtem Wasser aus und verfährt im Uebrigen genau wie oben. Der Niederschlag von Baryumsulfat hat im hohen Grade die Eigenschaft, beim Niederfallen andere, gleichzeitig in der Lösung vorhandene Substanzen, wie Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, Eisenoxyd u. s. f., namentlich aber Nitrate, mit niederzureissen. Man wirkt diesem Uebelstande entgegen, indem man die Schwefelsäure aus möglichst verdünnten, heissen, salzsauren Lösungen durch Baryumchlorid fällt und, wie oben vorgeschrieben, zunächst einen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeidet. Bei Anwesenheit erheblicherer Mengen von Nitraten erhält man trotzdem meist zu hohe Resultate. In einem solchen Falle, also auch z. B. in stark salpetersäurehaltigen Wässern, ist es angezeigt, die Flüssigkeit nach Zusatz von Salzsäure behufs Austreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade mehrfach nahezu zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in einer grösseren Menge stark verdünnter Salzsäure aufzunehmen und dann erst zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure zu schreiten.

2. Methode von Wildenstein.

Nach dieser Methode wird die vorhandene Schwefelsäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte Baryumchloridlösung von bestimmtem Gehalt ausgefällt, der Ueberschuss an Baryumsalz durch eine mit der Baryumchloridlösung titrirte, neutrale Kaliumchromatlösung zersetzt und als Baryumchromat abgeschieden. Die Endreaction erkennt man an der eintretenden Gelbfärbung der

über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit. Die geringe, die Gelbfärbung bewirkende, also zu viel hinzugefügte Menge Kaliumchromat wird durch eine vergleichende colorimetrische Probe bestimmt.

Man verwendet für den Versuch das, wie bei der Bestimmung der bleibenden Härte Seite 92 erläutert, ausgekochte, mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachte Wasser. Dasselbe ist nahezu frei von den in dem ungekochten Wasser gewöhnlich vorkommenden Bicarbonaten (Carbonaten) der Erdalkalimetalle, welche, wenn in grösserer Menge vorhanden, bei dem obigen Verfahren störend wirken. Es ist in diesem Falle besonders nothwendig, das beim Sieden verdampfte Wasser recht oft durch destillirtes Wasser annähernd zu ersetzen, damit kein Gyps in den gebildeten Niederschlag übergeht.

Ausführung der Bestimmung:

Man erhitzt 100 ccm des, wie eben gezeigt, vorbereiteten Wassers in einem Kochfläschchen, welches bei 150 ccm eine Marke trägt, zum Sieden und fügt 10 ccm, bei stark schwefelsäurehaltigem Wasser 15 bis 20 ccm einer Baryumchloridlösung hinzu, welche im Liter $^1/_{10}$ Aequivalent dieses Salzes enthält. Man kocht einige Minuten und lässt darauf von einer gleichwerthigen Lösung von neutralem Kaliumchromat eine solche Menge hinzufliessen, dass die Flüssigkeit über dem Niederschlage schwach, aber deutlich gelb gefärbt erscheint. Der letztere setzt sich genügend schnell ab, um eine scharfe Beobachtung der beginnenden Färbung der Lösung zu gestatten. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, was durch Einstellen des Kochfläschchens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein ungenässtes Filter.

100 ccm des Filtrats werden in einen engen Cylinder von farblosem Glase gebracht, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 15 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt. Darauf versetzt man 100 ccm destillirtes Wasser in einem gleich engen Cylinder mit so viel der obigen Kaliumchromatlösung, dass die gleich hohen Flüssigkeitsschichten in beiden Cylindern genau denselben Farbenton zeigen.

Es lassen sich die Farbentöne, welche durch 0,1 bis 0,6 ccm der $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung in 100 ccm Wasser hervorgebracht werden, genau unterscheiden.

Berechnung: Die auf diese Weise bestimmte Menge überschüssig hinzugesetzter Kaliumchromatlösung, mit $^3/_2$ multiplicirt, wird von der zu der angewandten Wasserprobe gesetzten Menge dieser Lösung abgezogen. Multiplicirt man die Differenz in Cubikcentimetern zwischen den noch übrigbleibenden Cubikcentimetern der Kaliumchromatlösung und den gebrauchten Cubikcentimetern der Baryumchloridlösung mit 4, so erhält man direct die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Schwefelsäure (SO_3).

Enthält ein Wasser nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure, weniger als zwei bis drei Theile in 100000 Theilen, so verdampft man 200 bis 300 ccm desselben auf etwa 100 ccm, bevor man sie der obigen Probe unterwirft. Das sich dabei direct ergebende Resultat ist durch 2 resp. 3 zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, finden sich darin mehr als 60 Theile Schwefelsäure in 100000 Theilen Wasser, so empfiehlt es sich, nur 50 ccm desselben zu dem obigen Versuche zu verwenden. Das direct erhaltene Resultat ist in diesem Falle mit 2 zu multipliciren.

Beispiel.

100 ccm ausgekochtes Wasser Nr. I wurden mit 15 ccm $^1/_{10}$ norm. Baryumchloridlösung versetzt. 5 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Baryumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Lösung eine deutlich gelbe Färbung.

Die Flüssigkeit wurde alsdann auf 150 ccm aufgefüllt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 ccm destillirtes Wasser, zu denen man 0,6 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung gesetzt hatte.

$$0{,}6 \text{ ccm} \times \frac{3}{2} = 0{,}9 \text{ ccm}, \quad 5 \text{ ccm} - 0{,}9 \text{ ccm} = 4{,}1 \text{ ccm},$$

$$15 \text{ ccm} - 4{,}1 \text{ ccm} = 10{,}9 \text{ ccm}.$$

100000 Theile des Wassers enthalten danach:

$$10{,}9 \times 4 = 43{,}6 \text{ Theile Schwefelsäure } (SO_3).$$

3. Methode von Boutron und Boudet.

Bei diesem Verfahren fällt man die Schwefelsäure aus dem gekochten Wasser von bekannter bleibender Härte durch überschüssige Baryumchloridlösung, deren Titer auf Seifelösung gestellt ist, filtrirt nach dem Absetzen von dem entstandenen Niederschlage und bestimmt die im Filtrat noch vorhandenen Härtegrade durch Seifelösung.

Addirt man zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die Härtegrade, welche durch die hinzugesetzte Baryumchloridlösung

veranlasst werden, und zieht man davon die in dem obigen Filtrat wiedergefundenen Härtegrade ab, so entspricht die Differenz zwischen beiden Werthen den Mengen von Baryumchlorid, welche durch die vorhandene Schwefelsäure zersetzt und als Baryumsulfat abgeschieden worden sind; es lässt sich daraus der Gehalt des geprüften Wassers an Schwefelsäure leicht berechnen.

Die Härtebestimmungen geschehen am besten nach Clark's Methode; eine zweckmässige Ausführung des obigen Verfahrens ist daher die folgende:

100 ccm des ausgekochten Wassers werden in einem Kochfläschchen, welches bei 150 ccm eine Marke trägt, zum Sieden erhitzt und mit einer Baryumchloridlösung[1]), von welcher jeder Cubikcentimeter einem deutschen Härtegrade entspricht, im geringen Ueberschusse versetzt. Nach dem Absetzenlassen des Niederschlages und dem Erkalten der Flüssigkeit füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein ungenässtes Filter und bestimmt in 100 ccm resp. 50 ccm des Filtrats die Härte. Zu einem nothwendigen Vorversuche wendet man 25 ccm des Filtrats an.

Berechnung: Multiplicirt man das sich hierbei ergebende Resultat mit $^3/_2$ resp. mit 3, so erhält man die Summe der nach der Ausfällung des Baryumsulfats in dem Wasser noch vorhandenen Härtegrade. Man addirt nun zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die der hinzugesetzten Baryumchloridlösung entsprechenden Härtegrade, zieht hiervon die obige Summe ab und multiplicirt die dadurch erhaltene Differenz mit $^{10}/_7$; das Product giebt direct die in 100000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Schwefelsäure an.

Finden sich in 100000 Theilen Wasser weniger als 8 bis 10 Theile Schwefelsäure, so empfiehlt es sich, dasselbe vorher auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ oder $^1/_6$ u. s. w. seines ursprünglichen Volumens einzukochen. Man filtrirt, bestimmt die in dem concentrirten Wasser vorhandenen bleibenden Härtegrade und verwendet 100 ccm desselben wie oben zu einem Versuche.

Das erhaltene Resultat ist in diesem Falle durch 2, 3, 4 resp. 6 u. s. w. zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, beträgt er mehr als 40 Theile Schwefelsäure in 100000

---

[1]) Man stellt diese dar, indem man 4,357 g reines, trockenes, krystallisirtes Baryumchlorid in 1 Liter destillirten Wassers löst; 1 ccm dieser Lösung enthält die 1 mg Kalk entsprechende Menge Baryumchlorid.

Theilen Wasser, so genügt es, 50 ccm desselben zur Prüfung anzuwenden. Von den bleibenden Härtegraden des Wassers ist hierbei nur die Hälfte in Rechnung zu bringen und das Resultat des Versuches muss mit 2 multiplicirt werden.

Beispiel.

50 ccm ausgekochtes Wasser Nr. I wurden mit 20 ccm Baryumchloridlösung versetzt u. s. w.

50 ccm	Wasser	$= 10{,}76^0$
20 „	Baryumchloridlösung	$= 20{,}00^0$
	Summa	$= 30{,}76^0$

Die Flüssigkeit wurde alsdann mit destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats gebrauchten zur Schaumbildung 40,3 ccm Seifelösung (Clark's Methode), welche $10{,}56^0$ entsprechen.

$$10{,}56^0 \times \frac{3}{2} = 15{,}84^0. \quad 30{,}76^0 - 15{,}84^0 = 14{,}92^0.$$

100000 Theile des Wassers enthalten also:

$$14{,}92 \times \frac{10}{7} \times 2 = 42{,}6 \text{ Theile Schwefelsäure } (SO_3).$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Schwefelsäurebestimmungen.

Die drei beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure beruhen im Wesentlichen auf demselben Princip, nämlich der Ausfällung der Schwefelsäure durch ein lösliches Baryumsalz. Der dabei gebildete Niederschlag ist, wie bereits S. 218 erläutert wurde, nicht immer reines Baryumsulfat, sondern enthält namhafte Mengen fremder Substanzen, wenn er in einer Flüssigkeit entsteht, in welcher gleichzeitig Salze der Alkali- oder Erdalkalimetalle und namentlich Nitrate dieser Metalle gelöst sind.

Aus diesem Grunde ist Baryumnitrat als Fällungsmittel zu verwerfen; aber auch von Baryumchlorid gehen erhebliche Antheile in den Niederschlag über, wenn man dasselbe in zu concentrirter Lösung und in zu grossem Ueberschuss zur Fällung verwendet.

Die gewichtsanalytische Methode giebt bei sorgfältiger Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln absolut genaue Resultate. Auch die Ergebnisse der beiden Titrirmethoden sind befriedigend, wenn man bei Ausführung derselben streng die oben mitgetheilten Vorschriften befolgt. Die Verfahren von Wildenstein und von Boutron und Boudet würden häufiger angewendet werden, wenn man mit Hülfe derselben die Schwefelsäure direct in den sulfathaltigen Wässern bestimmen könnte und nicht

nöthig hätte, daraus zuvor die gelösten Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch ein lästiges längeres Kochen zu entfernen.

Die nachtheilig wirkenden Carbonate können bei der Wildenstein'schen Methode allerdings auch durch Ansäuern des Wassers mit Salzsäure, Aufkochen, Erkaltenlassen und nachheriges Neutralisiren mit Ammoniak zerstört werden; dabei muss man jedoch sehr sorgfältig verfahren, wenn man genaue Resultate erzielen will. Die Abscheidung der Erdalkalimetallcarbonate durch Auskochen des Wassers ist vorznziehen, weil man dadurch einerseits diese Schwierigkeiten beseitigt und andererseits den Gehalt des Wassers an fremden, unter Umständen bei der Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat störend wirkenden Substanzen vermindert.

Wir stellen hierunter die Ergebnisse zusammen, welche bei der vergleichsweisen Untersuchung mehrerer Wässer mit Hülfe der drei obigen Methoden erhalten worden sind:

	Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser		
	durch Gewichtsanalyse	nach Wildenstein	nach Boutron und Boudet
Wasser Nr. I . . .	43,14	43,60	42,60
„ „ III . . .	26,20	26,00	25,70
„ „ XVIII . . .	8,40	7,80	6,86
„ „ XIX . . .	5,85	5,80	3,93
„ „ IV . . .	3,20	3,00	0,94

Aus der obigen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Resultate des gewichtsanalytischen und des Wildenstein'schen Verfahrens nahezu übereinstimmen. Auch bei Anwendung der Methode von Boutron und Boudet findet man annähernd dieselben Zahlen, so lange der Schwefelsäuregehalt des der Prüfung unterworfenen Wassers nicht zu gering ist; bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen dieser Säure erhält man jedoch auf diesem Wege zu niedrige Resultate. Der Grund hiervon ist vornehmlich der, dass sehr kleine Quantitäten Schwefelsäure nur dann vollständig durch Baryumchlorid aus der Lösung abgeschieden werden, wenn man dem entstehenden Niederschlag Zeit lässt, sich abzusetzen, und wenn man einen grösseren Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, was in diesem Falle durch zu starke Erhöhung der Härte nach einer anderen Richtung hin zu Unzuträglichkeiten führen würde. Bei der Wildenstein'schen Methode befördert das mitgefällte Baryumchromat die schnelle und vollständige Abscheidung selbst sehr geringer Mengen von Baryumsulfat. Es sind

daher nach Wildenstein noch zwei bis drei Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser zu bestimmen. Will man aber derartig schwefelsäurearme Wässer mit Hülfe des Verfahrens von Boutron und Boudet untersuchen, so ist es angezeigt, dieselben zuvor auf die Hälfte oder ein Drittel ihres ursprünglichen Volums einzudampfen.

XIX. Bestimmung der schwefligen Säure.

Schweflige Säure kommt, von etlichen Schwefelquellen und Schlammvulcanen abgesehen, in natürlichen Wässern nie vor, wird aber durch die Abwässer verschiedener Fabriken bisweilen in nicht unerheblichen Mengen frei oder gebunden den öffentlichen Wasserläufen zugeführt.

Die Titration der schwefligen Säure nach Mohr[1]) mit Jodlösung lässt sich in derartigen Wässern mit Rücksicht auf die in denselben vorkommenden Verunreinigungen mit organischen Substanzen etc. nicht ausführen. Man ist daher genöthigt, die schweflige Säure abzudestilliren und sie im Destillat entweder mit Jod zu messen, oder mit Brom zu oxydiren und als Schwefelsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. Wir geben der letzteren, obwohl etwas umständlicheren Methode den Vorzug, weil sie Verluste an der so leicht flüchtigen Säure mit grösserer Sicherheit ausschliesst, als die mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpfte maassanalytische[2]).

Ausführung der Bestimmung:

Man bringt in die zuvor mit Kohlensäure gefüllte Retorte des bei der Ammoniakdestillation beschriebenen Apparates (S. 126, Fig. 12) 500 ccm des zu untersuchenden Wassers, giebt einige Platinschnitzel hinzu, um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, säuert mit Salzsäure an und verbindet den Retortenhals luftdicht mit dem Kühler. In die Vorlage giebt man 50 bis 80 ccm verdünnten Bromwassers (1 : 4) und senkt die Zuleitungsröhre so weit in dasselbe ein, dass sie nur um ein Geringes unter dessen Niveau eintaucht. Man erhitzt nun die Retorte mit der starken Flamme eines Doppelbrenners und destillirt etwa $^3/_4$ ihres In-

---

[1]) Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethode, 5. Aufl. 1877, S. 276.
[2] Vgl. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. 1, S. 388.

haltes ab. Sobald alle Luft bezw. Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt ist, steigt die Flüssigkeit der Vorlage in der Zuleitungsröhre etwas empor. Sorgt man für ein ununterbrochen gleichmässiges Sieden, so kann ein Zurücksteigen des Bromwassers nach dem Kühler oder gar nach der Retorte nicht stattfinden. Da der in den Kautschukröhren enthaltene Schwefel vom Bromwasser ebenfalls zu Schwefelsäure oxydirt wird, so darf das letztere auch nicht bis an die Verbindungsstelle von Kühlrohr und Zuleitungsröhre gelangen. Schiebt man die beiden Röhren in dem sie verbindenden Gummistück hart aneinander und wählt man die letztere nicht zu kurz und zu eng, so wird die erwähnte Gefahr bezw. Fehlerquelle vermieden. Die Destillation führt man am besten unter einem Abzug aus und stellt zum Schutze gegen die giftigen Bromdämpfe neben die Vorlage ein offenes Schälchen mit Ammoniakflüssigkeit. Nach beendigter Destillation löst man die Verbindung von Retortenhals und Kühlrohr und überzeugt sich zunächst durch den Geruch oder besser durch Behandeln des Retortenrückstandes mit Zink und Salzsäure, wobei kein Schwefelwasserstoff entwickelt werden darf, dass alle schweflige Säure abdestillirt ist. Man spült die Zuleitungsröhre mit destillirtem Wasser von aussen und innen ab, vereinigt die Waschwässer mit dem Inhalt der Vorlage, dampft die Flüssigkeit, die nach der Destillation durch überschüssiges Brom noch gelb gefärbt sein muss, auf etwa 100 bis 120 ccm ab und bestimmt die durch die Oxydation der schwefligen Säure durch Brom entstandene Schwefelsäure nach der Seite 216 gegebenen Vorschrift. Im Kolbenrückstande bestimmt man das Gewicht der Schwefelsäure des Wassers.

B e r e c h n u n g: Durch Multiplication des Gewichts des geglühten Baryumsulfats mit 0,275 ($SO_2 : BaSO_4 = 64 : 233 = 0{,}275$) erfährt man den Gehalt an schwefliger Säure (SO_2) der zu dem Versuch benutzten Wassermenge, welcher auf 100 000 Theile Wasser bezogen wird.

B e i s p i e l.

500 ccm eines durch die Abwässer einer Cellulosefabrik verunreinigten Flusswassers Nr. IX gaben nach obiger Behandlung 0,0220 g Baryumsulfat, entsprechend

$$0{,}0220 \times 0{,}275 = 0{,}00605 \text{ g schwefliger Säure;}$$

100 000 Theile des Wassers enthielten daher:

$$\frac{0{,}00605 \times 100\,000}{500} = 1{,}21 \text{ Theile schwefliger Säure } (SO_2).$$

Obwohl freie schweflige Säure und Schwefelwasserstoff auf einander einwirken unter Bildung von Tetra- und Pentathionsäure und freiem Schwefel, so können in starken Verdünnungen doch beide neben einander bestehen und daher in Abwässern Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure angetroffen werden. In solchen Fällen müsste der Schwefelwasserstoff, der hierbei häufig aus der schwefligen Säure durch Reductions- (Fermentations-) Processe entstanden sein kann, vor Ausführung der Destillation durch Zusatz eines Kupfer- oder Cadmiumsalzes gebunden und das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt werden, sofern man nicht vorziehen sollte, den Schwefelwasserstoff mit der schwefligen Säure abzudestilliren und als solche mit zu berechnen.

Differenzbestimmung: Als solche kann man in einem Wasser neben Schwefelsäure den Gehalt an schwefliger Säure ermitteln, wenn man dieselbe in einer abgemessenen Menge Wasser mit überschüssigem Bromwasser oxydirt und die Gesammtmenge der Schwefelsäure bestimmt; in einer anderen, mit Salzsäure angesäuerten, gleich grossen Portion des Wassers wird die schweflige Säure durch Abdampfen desselben auf $^1/_3$ seines Volums ausgetrieben und im Rückstande das Gewicht der vorhandenen Schwefelsäure bestimmt. Die Differenz aus beiden Bestimmungen ergiebt das Gewicht des der schwefligen Säure entsprechenden Baryumsulfats.

Beispiel.

500 ccm des mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzten Wassers Nr. IX gaben 0,1300 g Baryumsulfat; weitere 500 ccm des Wassers gaben nach dem Austreiben der schwefligen Säure 0,1040 g Baryumsulfat. Die Differenz von 0,0260 g Baryumsulfat entspricht

$$0{,}0260 \times 0{,}275 = 0{,}00715 \text{ g schwefliger Säure;}$$

100 000 Theile des Wassers enthielten daher:

$$\frac{0{,}00715 \times 100000}{500} = 1{,}43 \text{ Theile schwefliger Säure } (SO_2).$$

XX. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff tritt in freiem oder gebundenem Zustande in vielen Schwefelquellen und Grundwässern auf. Man bestimmt denselben nach einem zuerst von Dupasquier angegebenen, von Fresenius[1]) abgeänderten Verfahren mit Jodlösung, oder man

[1]) Quant. chem. Analyse, 6. Aufl. 1, 502.

bringt ihn nach vorausgegangener Oxydation mittelst Brom zu Schwefelsäure als Baryumsulfat zur Wägung.

Beide Methoden geben zuverlässige Resultate, letztere jedoch nur, wenn der Schwefelwasserstoffgehalt nicht weniger als einen Theil in 100000 Theilen Wasser beträgt. In unreineren Wässern ist diesem Verfahren der Vorzug vor der sonst einfacheren Titrirmethode zu geben.

1. Methode von Dupasquier-Fresenius.

Dieselbe beruht auf der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Jod zu Jodwasserstoff und Schwefel:

$$H_2S + 2J = 2JH + S.$$

Die Reaction verläuft nach Bunsen genau quantitativ nur dann, wenn eine Flüssigkeit nicht mehr als 0,04 Proc. Schwefelwasserstoff enthält, ein Verhältniss, welches für natürliche Wässer wohl überhaupt nicht in Frage kommt. Als Indicator für das Ende der Reaction dient Stärkelösung, welche den geringsten Ueberschuss an Jod durch eine bleibend blaue Färbung der Flüssigkeit anzeigt.

Ausführung des Verfahrens:

Man misst oder wägt 250 bis 500 g des schwefelwasserstoffhaltigen, mit etwas Salzsäure angesäuerten Wassers in einen Kolben, versetzt mit dünnem Stärkekleister und lässt unter fortwährendem leichten Umschwenken so viel $^1/_{100}$ normaler Jodlösung zufliessen, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Man kennt jetzt erst annähernd die für die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs erforderliche Jodmenge, weil durch Verdunsten und Oxydation ein Theil des Schwefelwasserstoffs für die Bestimmung verloren ging.

Man wiederholt nun den Versuch in der Weise, dass man in den Kolben zuerst fast die ganze, beim ersten Versuche gefundene Menge der Jodlösung einträgt, mit Stärkelösung versetzt und die genau gleiche Menge des angesäuerten Schwefelwasserstoffwassers, welche für den Vorversuch angewendet wurde, ruhig zufliessen lässt. Nachdem die blaue Färbung nach einigem Umschwenken der Flüssigkeit verschwunden ist, setzt man tropfenweise von der $^1/_{100}$ normalen Jodlösung bis zum Eintritt bleibender Bläuung zu. Da jedoch für das Hervorbringen einer deutlich erkennbaren Endreaction ein Ueberschuss an Jodlösung erforderlich

ist, so hat man auch dafür eine Correctur anzubringen, indem man in einen ähnlichen Kolben die gleich grossen Mengen destillirten Wassers und Stärkekleisters, wie zu dem eigentlichen Versuch, bringt und so viel Jodlösung zusetzt, dass hier dieselbe Farbintensität wie dort erzielt wird.

Berechnung: Ein Molecül Schwefelwasserstoff wird durch ein Molecül (zwei Atome) Jod zersetzt; 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung enthält 0,00127 g Jod, welche 0,00017 g Schwefelwasserstoff entsprechen. Multiplicirt man daher die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$ normaler Jodlösung, nach Abzug des für die beschriebene Correctur erhaltenen Werthes, mit 0,00017, so erfährt man das Gewicht[1]) des Schwefelwasserstoffs, welcher in der zu dem Versuch angewandten Menge Wassers enthalten war. Dasselbe wird auf 100000 Theile Wasser berechnet.

Beispiel.

250 g eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wassers erforderten nach einem Vorversuch 19,5 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung. Beim zweiten Versuch wurden 20,7 ccm, für die Hervorbringung einer bleibenden, deutlichen Bläuung 0,5 ccm (Correctur) der Jodlösung verbraucht. Somit waren für die Zersetzung des in 250 ccm Wasser vorhandenen Schwefelwasserstoffs $20{,}7 - 0{,}5 = 20{,}2$ ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung erforderlich, entsprechend

$$20{,}2 \times 0{,}00017 = 0{,}003434 \text{ g Schwefelwasserstoff.}$$

100000 Theile des Wassers enthielten daher:

$$\frac{0{,}003434 \times 100\,000}{250} = 1{,}37 \text{ Theile Schwefelwasserstoff.}$$

2. Gewichtsanalytische Methode.

Für die Ausführung der gewichtsanalytischen Methode bedient man sich des in Fig. 17 abgebildeten Apparates.

Der Literkolben *a* dient zur Aufnahme des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers und ist durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung die bis zum Boden des Kolbens reichende, zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte Röhre *b*, durch die zweite Bohrung die dicht unter

---

[1]) In Schwefelwasserstoffwässern pflegt man den Gehalt an Schwefelwasserstoff auch durch das Volum des Gases als Cubikcentimeter im Liter Wasser auszudrücken. Da 1 g Schwefelwasserstoffgas bei 0° und 760 mm Druck ein Volum von 656,7 ccm einnimmt, so hätte man jeden für 100000 Theile Wasser gefundenen Gewichtstheil von Schwefelwasserstoff mit 6,567 zu multipliciren, um die Anzahl der Cubikcentimeter des in 1 Liter gelösten Gases zu erhalten. In obigem Beispiel enthielte somit ein Liter des Wassers $1{,}37 \times 6{,}567 = 9{,}02$ ccm Schwefelwasserstoff von 0° und 760 mm Druck.

dem Stopfen endigende Ableitungsröhre *c* führt. Letztere ist mit der Röhre *d* mittelst eines Stückchen Gummischlauches so ver-

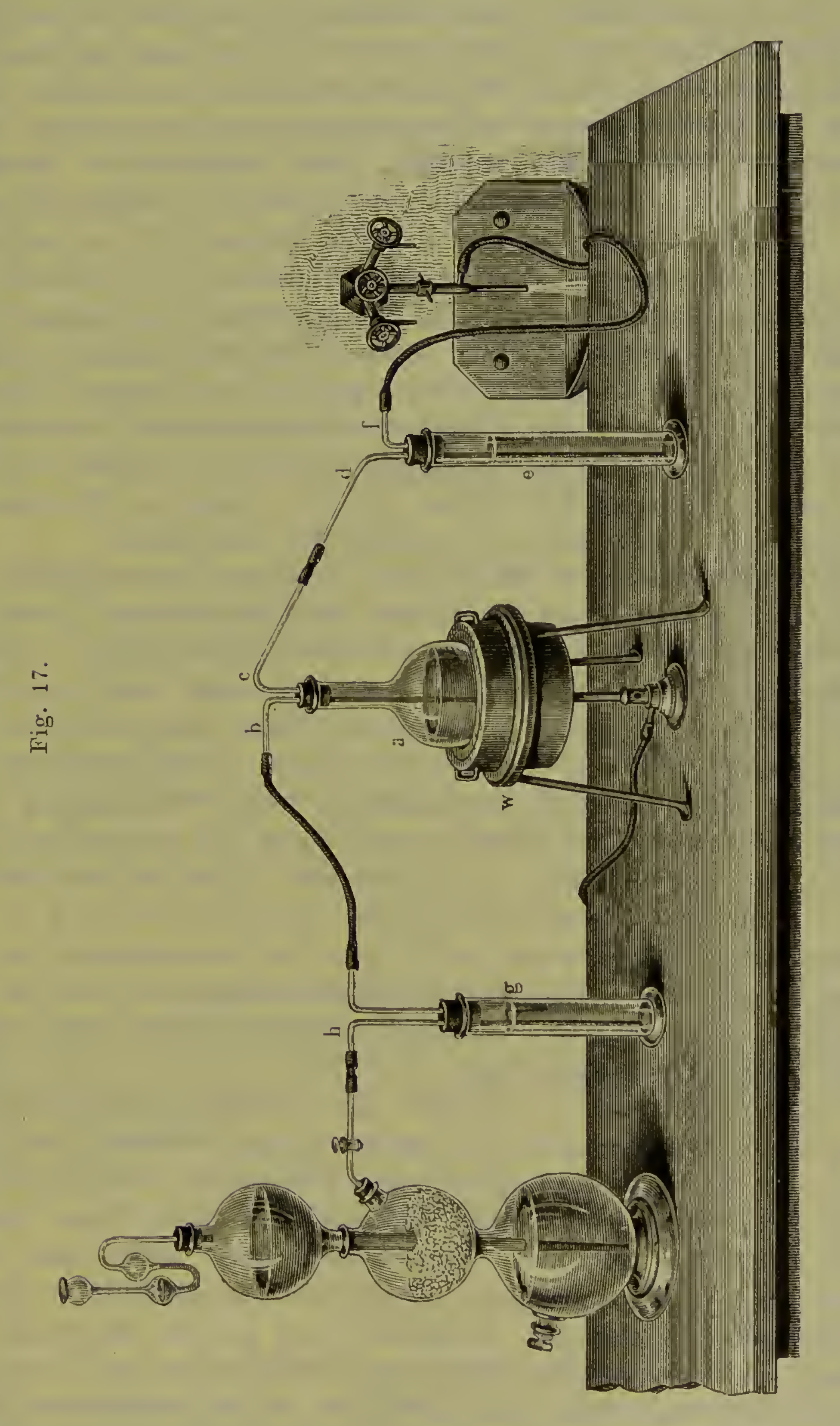


Fig. 17.

bunden, dass ihre Enden hart zusammenstossen. Die Röhre *d* mündet dicht am Boden des mit einem doppelt durchbohrten

Korkstopfen verschliessbaren, etwa 30 bis 35 cm hohen Cylinders *e*, welcher zu etwa $^3/_4$ seines Volums mit verdünntem Bromwasser (1 : 4) beschickt wird. Das rechtwinklig gebogene Röhrchen *f* endigt kurz unter dem Stopfen und ist durch einen englumigen Gummischlauch mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden. Um etwa im Kohlensäureentwickelungsapparate erzeugte Spuren von Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, giebt man in den Waschcylinder *g* eine mit Essigsäure gut angesäuerte Bleiacetatlösung.

In den Kolben *a* giebt man durch Wägung 500 bis 800 ccm des zu untersuchenden Wassers, säuert dasselbe mit Salzsäure an, verschliesst den Kolben, setzt ihn auf das Wasserbad *w* und überzeugt sich zunächst, ob der Apparat luftdicht schliesse, indem man mittelst der Luftpumpe etwas ansaugt. Der Apparat schliesst, wenn beim Abstellen der Pumpe die Flüssigkeiten in den Röhren *d*, *b* und *h* einige Centimeter emporsteigen und in dieser Stellung verharren. Schliesst der Apparat nicht, so sinken die Flüssigkeitssäulen rasch wieder auf die ursprüngliche Niveauhöhe.

Ist der Apparat in Bereitschaft, so beginnt man den Versuch damit, dass man einen schwachen Kohlensäurestrom durch das Schwefelwasserstoff enthaltende Wasser hindurchleitet. Durch entsprechendes Saugen mittelst der Luftpumpe kann man den Kohlensäurestrom genau so reguliren, dass Blase auf Blase in regelmässigem Tempo in den verschiedenen Flüssigkeiten des Kolbens und der Cylinder aufsteigt. Die Verdrängung des Schwefelwasserstoffs unterstützt man durch ein gleichzeitiges Erhitzen des Kolbeninhaltes auf 50 bis 60°. Nach Verlauf von $^3/_4$ bis 1 Stunde ist jedenfalls sämmtlicher Schwefelwasserstoff in das Bromwasser übergetrieben, wo er sofort zu Schwefelsäure oxydirt worden ist. Ein Verlust an Schwefelwasserstoff ist nicht zu befürchten, wenn man den Gasstrom nicht zu rasch durch die Vorlage *e* hindurchstreichen lässt.

Man lüftet nun den Stopfen des Kolbens, stellt Luftpumpe und Kohlensäurestrom ab und überzeugt sich zunächst durch den Geruch oder mittelst angefeuchteten Bleipapiers, dass im Kolben kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden ist, und entleert hierauf den Inhalt des Cylinders *e* in ein Becherglas, wobei man nicht versäumt, Cylinder und Röhre *d* sorgfältig mit destillirtem Wasser nachzuspülen. Zuweilen beobachtet man an der Mündung der Röhre *d* einen schwachen Beschlag von abgeschiedenem Schwefel. In diesem Falle stellt man die Röhre in ein Reagirrohr, giebt etwas Bromwasser hinzu, erwärmt, bis der Schwefel gelöst bezw. oxydirt ist und vereinigt hierauf das Bromwasser mit dem Inhalt

der Vorlage *e*. Durch Erhitzen im Wasserbade vertreibt man das überschüssige Brom und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach der Seite 216 gegebenen Vorschrift.

Berechnung: Das Gewicht des gefundenen Baryumsulfats, mit 0,146 ($H_2S : BaSO_4 = 34 : 233 = 0,146$) multiplicirt, giebt das Gewicht des Schwefelwasserstoffs an, welches in der zu dem Versuch angewandten Menge Wassers enthalten war. Dasselbe wird für 100000 Theile Wasser berechnet.

Beispiel.

500 ccm eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wassers, in obiger Weise behandelt, lieferte 0,0492 g Baryumsulfat, entsprechend

$$0,0492 \times 0,146 = 0,007183 \text{ g Schwefelwasserstoff;}$$

100000 Theile Wasser enthielten daher:

$$\frac{0,007183 \times 100000}{500} = 1,44 \text{ Theile Schwefelwasserstoff.}$$

Differenzbestimmung: Der Schwefelwasserstoffgehalt eines Wassers kann auch ermittelt werden, wenn man von zwei gleich grossen Portionen desselben die eine mit Bromwasser behandelt und nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms die Gesammtschwefelsäuremenge bestimmt, in der anderen, mit etwas Salzsäure angesäuerten Portion den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt und die vorhandene Schwefelsäure bestimmt. Die Differenz ergiebt die dem Schwefelwasserstoffgehalt einer Portion Wassers äquivalente Menge Baryumsulfat.

Beispiel.

250 ccm eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wassers, mit Bromwasser bis zur stark weingelben Färbung versetzt und auf ca. 100 ccm eingedampft, gaben 0,0977 g Baryumsulfat. 250 ccm desselben Wassers, mit etwas Salzsäure angesäuert und ebenfalls auf ca. 100 ccm eingedampft, gaben 0,0723 g Baryumsulfat.

Die Differenz von 0,0254 g Baryumsulfat entspricht dem Schwefelwasserstoffgehalt von 250 ccm Wasser, d. i.:

$$0,0254 \times 0,146 = 0,003698 \text{ g Schwefelwasserstoff;}$$

100000 Theile Wasser enthielten somit:

$$\frac{0,003698 \times 100000}{250} = 1,48 \text{ Theile Schwefelwasserstoff.}$$

In einem schwefelwasserstoffhaltigen Wasser haben wir den Gehalt an Schwefelwasserstoff titrimetrisch, gewichtsanalytisch und durch Differenzbestimmung ermittelt und folgende, auf 100000 Theile Wasser bezogenen Werthe erhalten:

	Durch Titration:	Gewichtsanalytisch:	Durch Differenzbest.:
	1,41	1,44	1,48
	1,37	1,32	—
Im Mittel	1,39	1,38	1,48

XXI. Bestimmung der Phosphorsäure.

Phosphorsäure, welche sich mit den in den natürlichen Wässern und dem Boden fast nie fehlenden Calcium- und Eisensalzen leicht zu schwer- oder unlöslichen Verbindungen umsetzt, findet sich aus diesem Grunde nur selten und, wenn überhaupt, immer nur in sehr geringen, kaum nachweisbaren Mengen in den reineren natürlichen Wässern. Erheblichere, bezw. bestimmbare Mengen davon treten in manchen verunreinigten Wässern, z. B. den Abflusswässern aus Zuckerfabriken, auf.

Zum Zweck der quantitativen Bestimmung scheidet man die Phosphorsäure nach Sonnenschein[1]) aus dem in geeigneter Weise concentrirten, mit Salpetersäure versetzten Wasser als phosphormolybdänsaures Ammoniak ab und wägt dieses entweder nach R. Finkener[2]) direct, oder aber man löst dasselbe in überschüssigem Ammoniak, um die Phosphorsäure aus dieser Lösung als Ammonium-Magnesiumphosphat zu fällen. Dieser Niederschlag wird entweder in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und als solcher gewogen, oder in noch feuchtem Zustande in Essigsäure gelöst, in welcher Lösung die Phosphorsäure mittelst Uranlösung titrimetrisch bestimmt werden kann.

Die Abscheidung des Ammoniumphosphomolybdats wird durch Chloride bezw. freie Salzsäure, Sulfate bezw. freie Schwefelsäure, sowie manche Nitrate, auch zuweilen durch organische Substanzen, zumal durch organische Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure etc., verzögert oder, wenn es sich um minimale Mengen von Phosphorsäure handelt, ganz verhindert. Da die Phosphorsäure durchaus nicht flüchtig ist, kann man, ohne Verluste befürchten zu müssen, in saurer Lösung stark eindampfen. Man fügt bei dem Eindampfen starke Salpetersäure hinzu, um die Salzsäure zu verjagen und vorhandene organische Substanzen möglichst zu zerstören.

Wenn grosse Mengen organischer Stoffe zugegen sind, empfiehlt es sich, behufs Mineralisirung derselben zunächst mit Salz-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 343.
[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. (1878) 11, 1638.

säure unter Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat einzudampfen und die eingeführte Salzsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Salpetersäure auszutreiben. Dem störenden Einfluss vorhandener Sulfate und Nitrate wirkt hinzugefügtes Ammoniumnitrat entgegen.

Die Nichtbeachtung der die Ausfällung des Ammoniumphosphomolybdats verlangsamenden oder verhindernden Wirkung von Chloriden und organischen Substanzen hat zur Folge, dass kleine Mengen von Phosphorsäure bei der Analyse übersehen werden.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure befolgt man, je nachdem man den einen oder anderen der oben angegebenen Wege wählt, eine der im Folgenden gegebenen Vorschriften; in jedem Falle aber verfährt man zunächst wie folgt:

1000 bis 2000 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Salpetersäure stark angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man behufs völliger Verjagung der Chloride und Zerstörung der vorhandenen organischen Stoffe mindestens zweimal in 50 bis 60 ccm Salpetersäure von 1,4 Vol.-Gew. auf, dampft jedesmal bis nahezu zur Trockne ein und löst schliesslich den Rückstand in ca. 10 ccm verdünnter Salpetersäure.

Zu der klaren, bezw. zu der durch sorgfältiges Filtriren geklärten Flüssigkeit bringt man 40 ccm einer Auflösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure (siehe Reagentien), löst in dem Gemisch 12,5 g krystallisirten Ammoniumnitrats und überlässt dasselbe 10 bis 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst.

Die Ausfällung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak ist nur dann vollständig, wenn Molybdänsäure im grossen Ueberschuss vorhanden ist, d. h. wenn auf ein Theil Phosphorsäure etwa 40 Theile Molybdänsäure kommen. Bei der Wasseranalyse hat man einen sich aus diesem Verhalten ergebenden Uebelstand aus früher erläuterten Gründen kaum zu befürchten.

Um gleichwohl mit Sicherheit festzustellen, ob man eine hinreichende Menge Molybdänsäurelösung angewendet hat, vermischt man 5 bis 6 ccm der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit dem gleichen Volum des Fällungsmittels und erwärmt einige Zeit auf 40 bis 50°; es darf dabei keine gelbe Fällung mehr entstehen.

Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit einer kalten, 20procentigen Ammoniumnitratlösung ausgewaschen,

deren ersten Antheilen man etwa $^1/_{30}$ Volum concentrirter, reiner Salpetersäure hinzufügt, um mit Sicherheit die Abscheidung eines in feinen Nadeln krystallisirenden, bei dem Zusammentreffen der Molybdänsäurelösung mit überschüssigem Ammoniumnitrat sich bildenden sauren Ammoniummolybdats:

$$(H_4N)_2MoO_4 + 8MoO_3 + 3H_2O,$$

zu verhindern. Man setzt das Auswaschen fort, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrats, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen nennenswerthen Rückstand mehr hinterlässt. Bei dem Auswaschen muss man selbst bei Abwesenheit von Sulfaten oder anderen störenden Salzen dem Waschwasser Ammoniumnitrat hinzusetzen, da phosphormolybdänsaures Ammoniak in reinem Wasser oder verdünnter Salpetersäure merklich löslich ist.

a) Wägen der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat nach Finkener.

Um das phosphormolybdänsaure Ammoniak zur Wägung zu bringen, übergiesst man behufs Entfernung des grössten Theiles des in den Poren des Niederschlages vorhandenen Ammoniumnitrats den Niederschlag einmal mit destillirtem Wasser und spritzt nach dem Ablaufen desselben den Inhalt des Filters in einen gewogenen Porcellantiegel. Die an den Wandungen des Filters haften bleibenden Partikelchen löst man in etwas warmem, verdünntem Ammoniak, concentrirt diese Lösung durch Eindampfen, setzt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, bringt die Lösung schnell in den Porcellantiegel und entfernt die Flüssigkeit durch vorsichtiges Abdampfen. Um die noch vorhandenen Antheile des Ammoniumnitrats zu verjagen, wird der Porcellantiegel schliesslich über einer durch zwei Drahtnetze gekühlten Flamme gelinde geglüht. Die vollständige Verflüchtigung des Ammoniumnitrats ist leicht daran zu erkennen, dass ein dicht über den Porcellantiegel gehaltenes kaltes Uhrglas sich nicht mehr beschlägt.

Berechnung: Die Zusammensetzung des so behandelten Niederschlages entspricht der Formel:

$$3P_2O_5\ 72MoO_3\ 16H_3N + 9H_2O$$

oder

$$2[(H_4N)_3PO_4] + (H_4N)_2HPO_4 + 36MoO_3.$$

Der Niederschlag enthält demnach 3,794 oder abgerundet 3,8 Proc. Phosphorsäure (P_2O_5). Derselbe ist hygroskopisch und muss nach dem Erkalten im Exsiccator über Schwefelsäure schnell gewogen werden.

Durch Multipliciren des Gewichts des Ammoniumphosphomolybdats mit 0,038 erhält man das Gewicht der Phosphorsäure, welche in der zum Versuch verwendeten Wassermenge enthalten war, und berechnet dasselbe für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

1500 ccm Wasser Nr. XXXV lieferten, auf die soeben erläuterte Weise behandelt, 0,0145 g Ammoniumphosphomolybdat, entsprechend

$$0{,}0145 \times 0{,}038 = 0{,}000551 \text{ g Phosphorsäure } (P_2O_5);$$

100000 Theile Wasser enthielten demnach:

$$\frac{0{,}000551 \times 100000}{1500} = 0{,}036 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

Da der Gehalt des phosphormolybdänsauren Ammoniaks an Phosphorsäure nur verhältnissmässig klein ist, kann man in dieser Form noch sehr geringe Mengen von Phosphorsäure mit Sicherheit zur Wägung bringen. Bei dem Glühen des Niederschlages sind allerdings grosse Sorgfalt und einige Uebung unerlässlich, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will.

b) Wägen der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Man löst den auf die oben erläuterte Weise erhaltenen, mit Ammoniumnitrat ausgewaschenen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak noch feucht in verdünntem, warmem Ammoniak auf und setzt darauf durch Zutröpfeln und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, ohne dabei die Wand des Becherglases zu berühren, Magnesiamischung (siehe Reagentien) im mässigen Ueberschusse hinzu. Wenn dadurch nach einigen Minuten der grösste Theil der Phosphorsäure gefällt worden ist, setzt man zur vollständigen Abscheidung derselben noch etwa $^1/_4$ Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu und lässt das Ganze ungefähr 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder erwärmt es zwei Stunden lang bis auf etwa 40° C., bevor man filtrirt. Der Niederschlag, Ammonium-Magnesiumphosphat, wird mit der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, auf ein Filter gespült und, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgelaufen ist, mit einem Gemisch aus drei Theilen Wasser und einem Theil 10procentigen Ammoniaks ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats, mit Salpetersäure und Silbernitrat vermischt, keine weisse Fällung mehr giebt. Man trocknet darauf, glüht unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur und wägt.

Berechnung: Multiplicirt man das Gewicht des aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Glührückstandes mit 0,64 ($P_2O_5 : Mg_2P_2O_7 = 142 : 222 = 0{,}6396$), so erfährt man das Gewicht der Phosphorsäure (P_2O_5), welche in der zum Versuche angewandten Wassermenge enthalten war. Man berechnet dasselbe für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

2000 ccm Wasser Nr. XXXVI lieferten, nach obiger Vorschrift behandelt, 0,004 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend

$$0{,}004 \times 0{,}64 = 0{,}00256 \text{ g Phosphorsäure } (P_2O_5);$$

100000 Theile des Wassers enthielten demnach:

$$\frac{0{,}00256 \times 100000}{2000} = 0{,}128 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

c) Titriren der Phosphorsäure in der essigsauren Auflösung des Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlages mittelst Uranylacetats.

Die Phosphorsäure wird dabei aus der essigsauren Auflösung des Ammonium-Magnesiumphosphats durch Uranylacetatlösung als Uranylphosphat, bezw. Ammonium-Uranylphosphat, gefällt. Das Ende der Reaction wird durch eine Tüpfelprobe ermittelt, nämlich an dem braunen Niederschlage erkannt, welchen der geringste Ueberschuss von Uranylacetat erzeugt, wenn man einen Tropfen der über dem ausgeschiedenen Uranylphosphat stehenden klaren Flüssigkeit mit Ferrocyankalium zusammenbringt. Da Uranylphosphat von Ferrocyankalium ebenfalls gefärbt wird, hat man besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, dass der für die Tüpfelprobe entnommene Tropfen Flüssigkeit nicht Antheile des Niederschlages enthält.

Ausführung des Versuches:

Man löst den noch feuchten Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat in 6 bis 8 ccm ca. 30procentiger Essigsäure, verdünnt mit destillirtem Wasser auf ca. 30 ccm, erhitzt die Flüssigkeit in einem Becherglase auf 60 bis 80° und lässt darauf aus einer Bürette von einer Uranlösung hinzufliessen, von welcher jeder Cubikcentimeter 2 mg Phosphorsäure (P_2O_5) anzeigt, bis ein Tropfen der über dem gut abgesetzten Niederschlage stehenden, klaren Flüssigkeit, mit einem Tropfen stark verdünnter Kalium-

ferrocyanidlösung zusammengebracht, soeben eine schwache Bräunung hervorruft.

Man muss die angegebenen Concentrationsverhältnisse innehalten und darf in Sonderheit keine verdünntere Uranlösung, als angegeben, anwenden, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter, mit 0,002 multiplicirt, zeigt das Gewicht der Phosphorsäure (P_2O_5) an, welche in der zum Versuche angewandten Wassermenge enthalten war. Man berechnet dasselbe für 100000 Theile Wasser.

Beispiel.

5000 ccm Wasser Nr. XXXVI lieferten, nach obiger Vorschrift behandelt, einen Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlag, dessen Auflösung in Essigsäure zur Ausfällung der darin vorhandenen Phosphorsäure 2,4 ccm Uranlösung erforderte, entsprechend

$$2{,}4 \times 0{,}002 = 0{,}0048 \text{ g Phosphorsäure } (P_2O_5);$$

100000 Theile des Wassers enthielten somit:

$$\frac{0{,}0048 \times 100000}{5000} = 0{,}096 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

In 100000 Theilen desselben Wassers wurden durch Wägen als Magnesiumpyrophosphat 0,127 Theile Phosphorsäure gefunden.

Wir haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass Phosphorsäure in den natürlichen Wässern, wenn überhaupt, in nur sehr geringen Mengen auftritt.

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass man von phosphathaltigen Wässern sehr erhebliche Mengen eindampfen muss, wenn man darin die Phosphorsäure durch Wägen als Magnesiumpyrophosphat oder durch Titriren mit Uranlösung mit einiger Sicherheit bestimmen will. Aus diesem Grunde ist bei der Wasseranalyse den zuletzt erläuterten beiden Methoden das zuerst angeführte Verfahren, nach welchem der Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat direct gewogen wird, in der Regel vorzuziehen.

XXII. Bestimmung der gesammten Kohlensäure[1]).

Dieselbe geschieht, indem man die Kohlensäure als Calciumcarbonat abscheidet, dieses durch Salzsäure zersetzt und das dabei entwickelte Kohlensäureanhydrid von einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparat absorbiren lässt. Die vollständige Ausfällung

[1]) Siehe auch R. Fresenius, Quantitative chemische Analyse, VI. Auflage, 1, 449 und 2, 191 und 211.

der Kohlensäure als Calciumcarbonat gelingt durch Calciumhydrat, wenn in dem Wasser die Kohlensäure ausschliesslich an Calcium, Magnesium, bezw. Eisen gebunden oder in freiem Zustande vorkommt. Wenn ein Wasser auch Alkalimetallcarbonate enthält, muss man dasselbe behufs vollständiger Abscheidung der Kohlensäure, ausser mit Calciumhydrat, mit einer zur Umsetzung der Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride ausreichenden Menge von Calciumchlorid versetzen.

Ausführung des Versuches:

Man markirt am Halse einer etwas mehr als 300 ccm fassenden Kochflasche mittelst eines aufgeklebten Papierstreifens oder durch einen mit dem Schreibdiamanten eingeritzten Strich die Stelle, bis zu welcher die Flasche von 300 ccm Wasser angefüllt wird, bringt alsdann bei kohlensäureärmeren Wässern 0,5 bis 1, bei kohlensäurereicheren Wässern bis zu 3 g aus gebranntem Marmor bereitetes Calciumhydrat (siehe Reagentien) in die Kochflasche und tarirt genau. Da das Calciumhydrat fast immer kohlensäurehaltig ist, muss man darin vor Anstellung des Versuches die Kohlensäure nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren bestimmen und von allen kohlensäurehaltig befundenen Präparaten eine genau abgewogene Menge anwenden. Da der Kohlensäuregehalt derartiger Präparate nicht immer gleichartig ist, kann derselbe, selbst wenn man darin mehrfach Durchschnittsbestimmungen der Kohlensäure vorgenommen hat, bei der Ermittelung der Kohlensäure in kohlensäurearmen Wässern zu einer Fehlerquelle werden. Es empfiehlt sich daher, zumal bei solchen Wässern, einen unnöthigen Ueberschuss von Calciumhydrat zu vermeiden. Die wohlverschlossene Sammelflasche, in welcher das zu untersuchende Wasser sich befindet, wird durch Einstellen in kaltes Wasser oder in eine Kältemischung abgekühlt, um beim Umfüllen des Wassers jedem Verlust durch entweichendes, gasförmiges Kohlensäureanhydrid vorzubeugen. Sobald das Wasser in der Sammelflasche genügend, d. h. auf 4 bis 5°, abgekühlt ist, entfernt man den Stopfen der letzteren, führt einen Heber ein, saugt denselben an und lässt die für die Kohlensäurebestimmung hergerichtete Flasche bis etwa zur Marke volllaufen. Man wägt alsdann, um die genaue Menge des eingefüllten Wassers zu erfahren, fügt behufs Umwandlung etwa vorhandener Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride ca. 1 ccm Calciumchloridlösung (1 : 10) hinzu, setzt einen gut schliessenden Kautschukstopfen auf, schwenkt wiederholt um und überlässt das

Ganze auf dem Wasserbade unter zeitweisem Lüften des Stopfens 30 bis 40 Minuten sich selbst, damit das zunächst gebildete, amorphe Calciumcarbonat krystallinisch werde und sich rascher absetze.

Wenn immer möglich, füllt man die für die Kohlensäurebestimmung hergerichtete Kochflasche alsbald bei der Probeentnahme mit dem zu untersuchenden Wasser. Zu dem Ende setzt man bei dem Füllen auf die mit ca. 3 g Calciumhydrat beschickte, genau tarirte Kochflasche einen Stopfen, welcher zwei Glasröhren trägt, wie dies aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich ist. Man taucht die Flasche in das zu untersuchende Wasser, indem man zunächst die obere Oeffnung des Glasrohres *cd* mit dem Finger verschliesst, später das Wasser durch *ab* eintreten und die in der Kochflasche vorhandene Luft durch *cd* entweichen lässt. Man ermittelt durch Wägen die Menge des eingeflossenen Wassers und verfährt im Uebrigen genau, wie oben angegeben.

Fig. 18.



Sobald das gebildete Calciumcarbonat sich abgesetzt hat, filtrirt man, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die klare, darüber stehende Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest durch ein kleines Filter, bringt, ohne auszuwaschen, das Filter in die den Niederschlag und den Rest der Flüssigkeit enthaltende Kochflasche und schaltet dieselbe in den Apparat ein, in welchem die Kohlensäure aus dem Calciumcarbonat ausgetrieben und durch Auffangen in Kalilauge bestimmt wird.

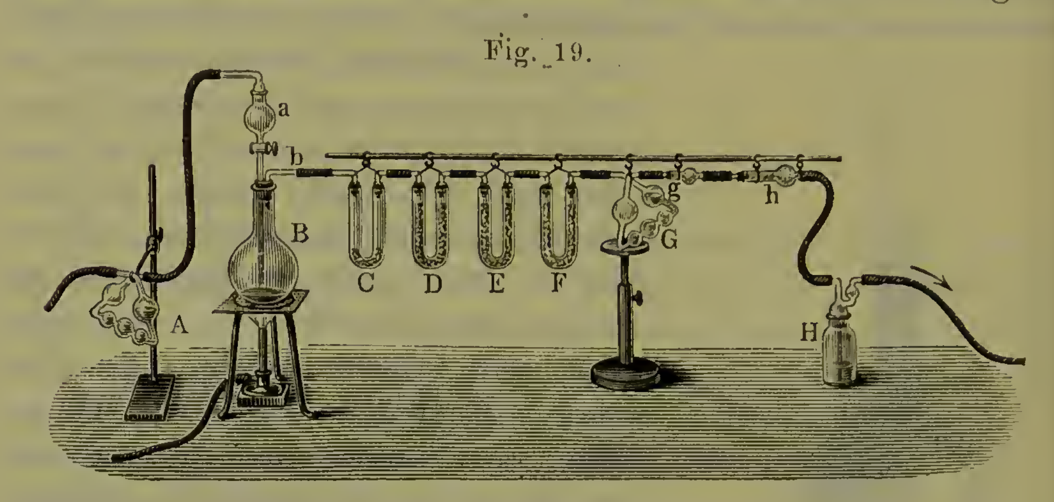
Die Einrichtung des betreffenden Apparates ist aus der umstehenden Skizze (Fig. 19) ersichtlich.

Die mehrfach erwähnte Kochflasche mit dem Calciumcarbonatniederschlage, welche wir in der Skizze mit *B* bezeichnet haben, wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen.

In der einen Durchbohrung steckt der mit Glashahn versehene, zur Aufnahme von verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure von 1,10 Vol.-Gew. und 1 Vol. Wasser) bestimmte Kugeltrichter *a*, und in der zweiten Durchbohrung befindet sich ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *b*, welches dazu dient, die Verbindung der Kochflasche *B* mit dem U-Rohr *C* herzustellen. Der Kugel-

trichter *a* ist mit einem Stopfen verschlossen, der ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr trägt. Dieses wird durch einen Kautschukschlauch mit dem Kaliapparat *A* verbunden, welcher vorgelegt wird, um die im Verlaufe des Versuches durch den Apparat gesaugte Luft von Kohlensäure zu befreien. *C*, *D*, *E*, *F* sind 16 cm hohe und 16 bis 18 mm weite U-röhren. *C* wird im Bug mit

Fig. 19.



einer kleinen Menge entwässerten Chlorcalciums beschickt und dient zur Aufnahme der während des Versuches entwickelten, sich alsbald wieder verdichtenden Wasserdämpfe. *D* enthält Chlorcalcium, *E* Kupfervitriolbimsstein (siehe Reagentien) und *F* wiederum Chlorcalcium. In *D* und *F* werden die letzten Reste der entwickelten Wasserdämpfe und in *E* etwa entbundenes Salzsäuregas zurückgehalten. Durch die zur Anwendung kommenden Chlorcalciumröhren leitet man vor dem Versuche Kohlensäure, um damit etwa vorhandenes basisches Calciumchlorid zu sättigen. Die Kohlensäure ist durch einen Strom durchgeleiteter trockener Luft vollständig zu verdrängen, bevor man die Chlorcalciumröhren in den Apparat einschaltet.

Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt.

G ist ein mit 30procentiger Kalilauge beschickter Kaliapparat und *g* ein damit verbundenes, mit Stücken trockenen Kaliumhydrats gefülltes Röhrchen, welches zusammen mit dem Kaliapparat gewogen wird. *h* ist ein hinten mit Chlorcalcium und vorn mit Kalistückchen gefülltes Rohr, welches den Apparat abschliesst, so lange dadurch nicht Luft gesogen wird, und dazu bestimmt ist, unter allen Umständen zu verhüten, dass während des Versuches von aussen feuchte Kohlensäure in den gewogenen Kaliapparat eintreten kann. *H* ist eine mit concentrirter Schwefel-

säure beschickte, mit der Wasserstrahlluftpumpe, bezw. einem anderen geeigneten Aspirator verbundene Waschflasche, welche ihrerseits durch einen Kautschukschlauch mit dem Rohre *h* verbunden wird, sobald Luft durch den Apparat gesaugt werden soll.

Man überzeugt sich durch Ansaugen der Kalilauge in *G*, ob der Apparat vollständig schliesst, und durch einen blinden, ohne Einbringen eines Carbonats in die Kochflasche *B* angestellten Versuch, ob dabei der Kaliapparat *G* keinerlei Gewichtszunahme erfährt, ob also die vorgelegten Absorptionsröhren *C*, *D*, *E* und *F* den an sie gestellten Anforderungen Genüge leisten.

Behufs Ausführung der Kohlensäurebestimmung öffnet man den Glashahn am Kugeltrichter *a* und lässt die Salzsäure allmählich zu dem in dem Kolben *B* befindlichen Calciumcarbonat treten, so dass sich ein langsamer Strom von Kohlensäure entwickelt. Wenn nach dem Einfliessen aller Salzsäure die Gasentbindung nachlässt, erwärmt man die Kochflasche *B* etwa fünf Minuten mit einem Bunsen'schen Brenner gelinde, jedoch ohne dass die darin befindliche Flüssigkeit zum Sieden kommt, setzt alsdann die Röhre *h* mit dem Aspirator bezw. der Waschflasche *H* in Verbindung, saugt noch etwa zehn Minuten einen Strom kohlensäurefreier Luft durch den Apparat, unterbricht alsdann die Operation und ermittelt nach etwa fünfzehn Minuten die Gewichtszunahme des Kaliapparates *G* und des damit verbundenen Kaliröhrchens *g*, woraus sich unmittelbar die Menge der in der abgewogenen Menge Wassers enthaltenen gesammten Kohlensäure ergiebt. Man berechnet daraus die in 100 g Wasser enthaltenen Milligramme, d. h. die auf 100000 Theile Wasser kommenden Theile der gesammten Kohlensäure.

Das Calciumcarbonat ist in verdünnten Lösungen von Calciumhydrat nicht ganz unlöslich. Die Methode liefert daher unbedeutend zu niedrige, im Uebrigen aber bei sorgfältiger Ausführung genau übereinstimmende Werthe. Gewöhnlich übersteigt, auf 100000 Theile berechnet, der thatsächliche Gehalt der Wässer an gesammter Kohlensäure um 1 bis 1,5 Einheiten die nach der obigen Methode ermittelten Werthe.

Beispiel.

302 g Wasser Nr. XXXII lieferten bei der Einwirkung auf 0,6988 g eines Calciumhydrats, welches 0,2 Proc. Kohlensäure (CO_2) enthielt, einen Niederschlag, aus welchem durch Salzsäure 0,1008 g Kohlensäure (CO_2) ausgetrieben und vom Kaliapparat absorbirt wurden.

Dem angewandten Calciumhydrat entsprechen

$100 : 0,2 = 0,6988 : x = 0,0014$ g Kohlensäure (CO_2).

In den 302 g zu dem Versuche benutzten Wasser befinden sich daher
0,1008 — 0,0014 = 0,0994 g = 99,4 mg Kohlensäure (CO_2).
100000 Theile Wasser enthalten also:
302 : 99,4 = 100 : x = 32,91 Theile gesammte Kohlensäure (CO_2).

Bestimmung der gesammten Kohlensäure in Wässern, welche mit Kohlensäure übersättigt sind.

Zuweilen liegt die Aufgabe vor, in Wässern, welche sich in Flaschen oder Krügen befinden und unter stärkerem als dem herrschenden Atmosphärendruck mit Kohlensäure gesättigt sind, die Kohlensäure zu bestimmen.

Fig. 20.



Bevor man auf solche Wässer das soeben beschriebene Verfahren anwenden kann, hat man die Kohlensäuremenge zu ermitteln, welche entweicht, wenn der Druck innerhalb der Flaschen auf den herrschenden Atmosphärendruck erniedrigt wird. Es geschieht das zweckmässig, indem man nach Rochleder's Vorschlag[1]) den Stopfen der zu prüfenden Flasche, wie aus der nebenstehenden Fig. 20 ersichtlich ist, an der einen Seite mit einem Korkbohrer (*a*) durchsticht, den man wenig oberhalb des mit dem ausgestemmten Korkstück erfüllten Endes mit einer seitlichen Oeffnung (*b*) versehen hat und dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist, welcher eine rechtwinkelig gebogene, mit Kautschukschlauch und Klemmschraube versehene Glasröhre (*c*) trägt. Wenn man den Korkbohrer vorsichtig so weit in die Flasche schiebt, dass die seitliche Oeffnung desselben mit dem im oberen Theil der Flasche vorhandenen Kohlensäuregase communicirt, den am Korkbohrer befindlichen Kautschukschlauch mit dem U-rohr *C* des im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Apparates zum Trocknen und Auffangen der Kohlensäure (Fig. 19) verbindet und die auf dem Kautschukschlauch sitzende Klemmschraube sorgfältig regulirt, so wird die bei Erniedrigung des Druckes entweichende Kohlensäure in einem langsamen Strome in den soeben erwähnten Apparat übergeführt.

Nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, bohrt man in den Kork der zu prüfenden Flasche mittelst eines dünnen

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1, 20.

Korkbohrers eine zweite Oeffnung, steckt durch dieselbe ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, bis dessen in die Flasche hineinragendes Ende sich nur wenig oberhalb der Flüssigkeit befindet, verbindet das andere Ende des Glasrohres mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kaliapparat, sowie das Rohr *h* des obigen Apparates in der früher beschriebenen Weise mit dem Aspirator bezw. der Waschflasche *H*, und saugt etwa zehn Minuten Luft durch den Apparat. Es gelingt so, die bei Aufhebung des Druckes entbundene Kohlensäure vollständig von der in dem gewogenen Kaliapparat *G* vorhandenen Kalilauge absorbiren zu lassen und durch erneutes Wägen dieses Apparates genau zu bestimmen.

Nach Ermittelung der unter Druck in dem Wasser gelösten Kohlensäure entfernt man aus dem Stopfen der Flasche den Korkbohrer, führt an dessen Stelle einen Heber ein, lässt mittelst desselben ca. 300 ccm Wasser ausfliessen und bestimmt nach der oben erläuterten Methode die darin im freien, halb gebundenen und gebundenen Zustande noch vorhandene Kohlensäure.

XXIII. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Diese Bestimmung wird zweckmässig nach einer von Pettenkofer angegebenen Methode ausgeführt. Das Princip derselben besteht darin, dass man die im Wasser vorhandene freie und halbgebundene Kohlensäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte, titrirte Lösung von Calciumhydrat ausfällt und in einem aliquoten Theile der von dem Niederschlage klar decantirten Flüssigkeit den Ueberschuss des alkalischen Fällungsmittels durch Titriren mit verdünnter Oxalsäure bestimmt. Empfindliche Lackmustinctur dient hierbei als Indicator.

Der anfangs gebildete Niederschlag von amorphem Calciumcarbonat ist merklich in Wasser löslich und ertheilt demselben alkalische Reaction; man muss daher warten, bis die Fällung krystallinisch geworden und sich vollständig abgeschieden hat, bevor man weiter operirt.

Enthält ein Wasser Alkalimetallcarbonate oder andere Salze der Alkalien, deren Säuren unlösliche oder schwer lösliche Calciumsalze bilden, so muss man zu deren Zersetzung vor Ausführung des Titrirens eine neutrale Lösung von Calciumchlorid hinzusetzen.

Etwa vorhandenes Magnesiumcarbonat scheidet sich auf Zusatz von Calciumhydrat aus dem Wasser nur schwierig vollständig ab. Um die Fällung dieses Salzes ganz zu verhüten, setzt man Wässern, welche namhafte Mengen von Magnesiumsalzen enthalten, ausser Calciumchlorid noch Salmiak hinzu. An Stelle von Magnesiumcarbonat wird in diesem Falle die äquivalente Menge Calciumcarbonat gefällt; die Reaction der Lösung wird dadurch nicht beeinflusst. Der Zusatz von Calciumchlorid beseitigt auch den aus der Anwesenheit von freiem Alkali im Kalkwasser entstehenden Uebelstand, welcher darin besteht, dass bei dem Titriren gebildetes Alkalimetalloxalat mit suspendirtem Calciumcarbonat, von welchem geringe Antheile stets in die zu titrirende Flüssigkeit übergehen, sich zu Calciumoxalat und Alkalimetallcarbonat umsetzt und dass das zuletzt genannte Salz neue Mengen von Oxalsäure zur Neutralisation bedarf, ohne dass dieselben, wie erforderlich, auf Rechnung der Alkalinität des Kalkwassers zu setzen sind.

Hat man Salmiak hinzugesetzt, so darf man das Krystallinischwerden des Calciumcarbonats nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil Ammoniak sich dabei verflüchtigen kann.

Ausführung des Versuchs:

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine wohl gereinigte, trockene Glasflasche gebracht und darin mit 3 ccm einer Lösung von Calciumchlorid (1 Theil $CaCl_2 + 6\ H_2O$ auf 5 Theile Wasser) und eventuell — wenn beachtenswerthe Mengen von Magnesiumsalzen zugegen sind — mit 2 ccm Salmiaklösung (1 : 8) versetzt. Man lässt 45 ccm titrirtes Kalkwasser[1]) hinzufliessen, verschliesst die Flasche mit einem Kautschukstopfen, schüttelt um und lässt 12 Stunden stehen.

Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt, wenn man 2 ccm Salmiaklösung hinzugesetzt hat, genau 150 ccm und wird im anderen Falle mit destillirtem Wasser auf 150 ccm aufgefüllt.

Man misst mit einer Pipette 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit ab, versetzt mit empfindlicher Lackmustinctur bis zur deutlichen Blaufärbung (wenige Tropfen genügen dazu) und lässt aus einer Bürette mit dem Kalkwasser titrirte Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis ein Tropfen dieser Lösung die blaue Farbe der Versuchsflüssigkeit in eine weinrothe verwan-

---

[1]) Man titrirt 45 ccm Kalkwasser mit der umstehend beschriebenen Oxalsäurelösung unter Zugabe einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung.

delt. Es empfiehlt sich, diesen Versuch durch eine gleiche Behandlung von weiteren 50 ccm der obigen Flüssigkeit zu controliren.

Die Farbenveränderung kann man trotz dem in der Flüssigkeit entstehenden Niederschlage scharf erkennen; die blaue Farbe wird plötzlich hell und der zuerst bläulich gefärbt erscheinende Niederschlag zeigt sich mit fast weisser Farbe.

Die über dem ursprünglichen Calciumcarbonatniederschlage stehende, klare Lösung muss man, wie angegeben, abheben und darf sie unter keinen Umständen filtriren, weil es nicht zu vermeiden ist, dass dabei die calciumhydrathaltige Flüssigkeit aus der Luft Kohlensäure anzieht und in Folge dessen fälschlich einen Theil ihrer Alkalinität einbüsst.

Die Concentration der Oxalsäurelösung[1]) wählt man so, dass 1 ccm derselben die gleiche Menge Kalk wie 1 mg Kohlensäure aus dem Kalkwasser abscheidet.

Berechnung: Multiplicirt man die bei dem soeben erwähnten Versuche verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäurelösung mit 3 und zieht man das Product von den zur Neutralisation von 45 ccm Kalkwasser erforderlichen Cubikcentimetern dieser Lösung ab, so ergiebt sich aus der Differenz diejenige Menge Oxalsäure, welche der durch Calciumhydrat gefällten Kohlensäure äquivalent ist.

Die so festgestellten Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung zeigen direct Theile freier und halbgebundener Kohlensäure (CO_2) in 100 000 Theilen Wasser an, da 100 ccm Wasser zu dem Versuch gebraucht worden sind und, wie schon bemerkt, jeder Cubikcentimeter der angewandten Oxalsäurelösung 1 mg Kohlensäure (CO_2) entspricht.

Beispiel.

45 ccm des bei dem folgenden Versuch benutzten Kalkwassers entsprachen 44,4 ccm der oben erwähnten Oxalsäurelösung.

100 ccm Wasser Nr. I wurden mit 45 ccm dieses Kalkwassers, 3 ccm Calciumchlorid- und 2 ccm Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 6,7 ccm der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100 000 Theile Wasser enthielten daher:

$6,7 \times 3 = 20,1$. $44,4 - 20,1 = 24,3$ Theile freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2).

An Stelle von Calciumhydrat kann man auch Baryumhydrat und anstatt Caliumchlorid lässt sich Baryumchlorid bei der Petten-

---

[1]) Man löst 2,864 g reine, trockene, krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) in 1 Liter destillirten Wassers. 1 ccm dieser Lösung fällt dieselbe Menge Kalk, wie 1 mg Kohlensäure.

kofer'schen Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure anwenden.

Das gefällte Baryumcarbonat reagirt nicht wie das amorphe Calciumcarbonat alkalisch und wird von verdünnter Oxalsäurelösung nicht angegriffen; es verhält sich also wie das krystallinisch gewordene Calciumcarbonat.

Bei der Anwendung des Pettenkofer'schen Verfahrens auf die natürlichen Wässer kann man leider aus diesem Verhalten des Baryumcarbonats keinen Nutzen ziehen, da aus den Wässern immer zugleich auch amorphes Calciumcarbonat gefällt wird, gleichgültig, ob man Kalk- oder Barytwasser hinzufügt. Man muss daher in beiden Fällen warten, bis der entstandene Niederschlag krystallinisch geworden ist, bevor man weiter operiren kann[1]). Bei der Wasseranalyse hat man daher keine Veranlassung, Baryumhydrat und Baryumchlorid den entsprechenden Calciumverbindungen vorzuziehen.

Bei dem oben als Beispiel angeführten, bereits vor längerer Zeit ausgeführten Versuch hat der ursprünglichen Pettenkofer'schen Vorschrift gemäss auch ein Zusatz von Salmiak stattgefunden. Das Hinzufügen von Salmiak ist nothwendig, wenn in dem zu prüfenden Wasser wesentliche Mengen von Magnesiumsalzen vorkommen. Andererseits ist aber auch hervorzuheben, dass man des Zusatzes von Salmiak nicht bedarf, wenn das zu prüfende Wasser Magnesia entweder gar nicht, oder nur in geringer Menge, z. B. zu wenigen Theilen in 100000 Theilen, enthält.

Wenn man Salmiak nicht anzuwenden braucht, so hat man den Vortheil, dass man das Krystallinischwerden des Niederschlages durch Erwärmen, d. h. durch directes Erhitzen des mit Calcium bezw. Baryumhydrat versetzten Wassers beschleunigen und auf diese Weise Zeit ersparen kann.

Wenn Ammoniak ausgeschlossen ist, so kann man ferner bei der alkalimetrischen Probe als Indicator Phenolphtaleïn, zweckmässig 3 bis 4 Tropfen einer Auflösung von 1 Theil Phenolphtaleïn in 1000 Theilen 60procentigen Alkohols, anwenden. Die rothviolette, alkalische Lösung wird dabei plötzlich entfärbt, wenn die Base vollständig neutralisirt ist, und im vorliegenden Falle tritt gleichzeitig die weisse Farbe des in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlages von Calcium- bezw. Baryumoxalat scharf hervor. Bei dem Titriren ammoniakhaltiger Flüssigkeiten ist dagegen das Phenolphtaleïn nicht brauchbar[2]).

---

[1]) Siehe: K. Knapp, Ann. Chem. Pharm. 158, 112.
[2]) Siehe: R. Blochmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884) 17, 1017.

Als Indicatoren bei der Alkalimetrie sind ausserdem noch viele andere, organische Verbindungen, bezw. Farbstoffe, in Vorschlag gebracht worden, worauf wir schon Seite 128 aufmerksam gemacht haben.

XXIV. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Verfahren a)

Wenn man von dem Resultate der Bestimmung der gesammten Kohlensäure die bei der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure erhaltene Zahl abzieht, so ergiebt sich die Menge der in dem Wasser vorhandenen gebundenen Kohlensäure, welcher eine gleiche Menge halbgebundener Kohlensäure entspricht. Wenn man daher von der durch die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure ermittelten Zahl die soeben erwähnte Differenz abzieht, so erhält man die Menge der in dem Wasser vorhandenen freien Kohlensäure. Dabei ist indessen zu berücksichtigen, dass, wie bereits erläutert wurde, die Bestimmung der gesammten Kohlensäure, auf 100000 Theile Wasser berechnet, in der Regel um 1 bis 1,5 Einheiten zu niedrig ausfällt. Dem entsprechend wird auf dem soeben angegebenen Wege die gebundene bezw. die halbgebundene Kohlensäure um ebenso viel zu niedrig und die freie Kohlensäure um ebenso viel zu hoch gefunden. Aus diesem Grunde pflegt man von den nach dem obigen Verfahren in 100000 Theilen Wasser gefundenen Theilen freier Kohlensäure mindestens einen Theil in Abzug zu bringen.

Beispiel.

In 100000 Theilen des Wassers Nr. XXXIV wurden 32,91 Theile gesammte Kohlensäure, und nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode 20,8 freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden. Die in 100000 Theilen des obigen Wassers vorhandenen Theile gebundener und daher auch halbgebundener Kohlensäure betragen danach:

$$32,91 - 20,8 = 12,11 \text{ Theile.}$$

In 100000 Theilen befinden sich daher:

$$20,8 - 12,11 = 8,69 - 1 = 7,69 \text{ Theile}$$

freier Kohlensäure (CO_2).

In der Regel enthalten die natürlichen Wässer nur geringe Mengen freier Kohlensäure. Wenn freie Kohlensäure in einem carbonathaltigen Wasser überhaupt nicht vorkommt, so sollte die nach

dem beschriebenen Verfahren von Pettenkofer festgestellte Zahl genau die Hälfte von dem durch die Bestimmung der gesammten Kohlensäure ermittelten Werth betragen. Da der letztere in Folge der mehrfach betonten geringen Löslichkeit des Calciumcarbonats immer etwas zu niedrig ausfällt, wird auch in solchen Fällen die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure ein unbedeutend höheres Resultat geben. Befindet sich in dem untersuchten Wasser auch freie Kohlensäure, so muss die Pettenkofer'sche Methode ein entsprechend noch höheres Ergebniss liefern.

Wenn man daher in einem Wasser die Bestimmungen sowohl der gesammten, als auch der freien und halbgebundenen Kohlensäure ausführt, so lässt sich aus dem Zutreffen der soeben erläuterten Verhältnisse ersehen, ob die erhaltenen Zahlen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen dürfen, beziehungsweise aus dem Nichtzutreffen, ob eine Controle der angestellten Versuche nothwendig ist.

Ein allzu grosses Gewicht darf allerdings auf geringe dabei hervortretende Abweichungen nicht gelegt werden, da auch die Pettenkofer'sche Methode, auf ein und dasselbe Wasser angewandt, bei verschiedenen Versuchen Resultate liefert, welche, auf 100 000 Theile Wasser berechnet, trotz sorgfältigster Ausführung um 0,5 bis 1 Theil Kohlensäure (CO_2) von einander verschieden sind.

Verfahren b)

Die vorübergehende Härte eines Wassers wird durch Carbonate des Calciums und Magnesiums bedingt, welche durch Kohlensäure in Lösung gehalten werden und sich beim Kochen abscheiden. Diese Abscheidung der Carbonate des Calciums und Magnesiums ist jedoch nicht ganz vollständig, sondern es bleibt davon eine 2 Theilen Kalk, CaO, bezw. 1,57 Theilen Kohlensäure, CO_2, entsprechende Menge erfahrungsmässig trotz längeren Kochens des Wassers in Lösung.

Wenn man daher die deutschen Grade der vorübergehenden Härte, das sind Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser, um zwei vermehrt und die sich so ergebende Zahl mit 0,786 ($CO_2 : CaO = 44 : 56 = 0{,}786$) multiplicirt, so erhält man ebenfalls die Menge der im Wasser vorhandenen, gebundenen Kohlensäure, welcher eine gleiche Menge halbgebundener Kohlensäure entspricht. Zieht man daher das Product dieser Multiplication von dem durch Pettenkofer's Methode ermittelten Werthe ab, so ergiebt sich daraus die Menge der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure.

Beispiele.

1) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. I beträgt 25,23 deutsche Grade; es wurden darin 24,3 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$25{,}23 + 2 = 27{,}23 \times 0{,}786 = 21{,}4,$$
$$24{,}3 - 21{,}4 = 2{,}9 \text{ Theile freier Kohlensäure } (CO_2).$$

2) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. II beträgt 4,3 deutsche Grade; es wurden darin 4,8 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

Die Berechnung gestaltet sich in diesem Falle wie folgt:

$$4{,}8 + 2 = 6{,}8 \times 0{,}786 = 5{,}34.$$

Die Zahl 5,34 fällt mit der bei der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure erhaltenen Zahl 4,8 nahezu zusammen und der Unterschied zwischen beiden Zahlen liegt jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen der zu der Ermittelung der betreffenden Werthe angewandten Methoden. Es ergiebt sich daraus, dass freie Kohlensäure in dem Wasser Nr. II nicht vorhanden ist.

Die Zuverlässigkeit der Methoden der Härtebestimmung haben wir bereits früher beleuchtet. Wenn dieselben in der Hand darauf eingeübter Analytiker auch genaue Werthe liefern, so dürfen die von weniger geübten Analytikern damit ermittelten Zahlen doch nur auf ungefähre Genauigkeit Anspruch machen. Dasselbe gilt natürlich von dem mit Hülfe der vorübergehenden Härte ermittelten Gehalt der Wässer an freier Kohlensäure.

Verfahren c)

Die beiden, auf Differenzrechnung begründeten Verfahren a) und b) der Bestimmung der freien Kohlensäure des Wassers sind mit einiger Umständlichkeit verbunden und geben ausserdem nur in der Hand etwas geübterer Analytiker zuverlässige Resultate. Da für manche Zwecke eine rasche, wenn auch weniger exacte Bestimmung der freien Kohlensäure praktisch grösseren Werth besitzt, als die genaue Ermittelung des thatsächlich vorhandenen Gehaltes, so dürfte der von Reichardt[1]) zuerst angewandten, leicht und in kurzer Zeit ausführbaren directen Titration der freien Kohlensäure mit Normalalkali oder Kalkwasser unter Zugabe von Rosolsäure als Indicator in manchen Fällen vor den oben beschriebenen indirecten Bestimmungsmethoden der Vorzug zu geben sein.

Rosolsäure färbt Wasser, welches keine, oder nur als Carbonat oder Bicarbonat gebundene Kohlensäure enthält, schön rothviolett;

---

[1]) Archiv der Pharm., 66. Jahrgang (1887), S. 869.

durch freie Kohlensäure wird die Farbe in Gelb umgewandelt. Der Uebergang ist aber nicht scharf, man braucht vielmehr stets einen kleinen Ueberschuss an Säure bezw. Alkali oder Kalkwasser zur deutlichen Hervorbringung des Farbenumschlages. Die Resultate sind daher nur als approximative Werthangaben aufzufassen. Für die Titration verwenden wir Kalkwasser, dessen Alkalinität durch Titriren mit $^1/_{20}$ normaler Oxalsäurelösung unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung zuerst festgestellt wird.

Ausführung der Bestimmung:

Durch einen Vorversuch orientirt man sich zunächst über die annähernde Menge Kalkwasser, welche für die Bindung der freien Kohlensäure eines bestimmten Wasserquantums erforderlich ist, indem man 500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers in einen doppelt so grossen Kolben misst oder wägt, mit $^1/_2$ bis 1 ccm Rosolsäurelösung (siehe Reagentien) versetzt und unter leichtem Umschwenken aus einer Bürette in kleineren Portionen so viel von dem titrirten Kalkwasser zufliessen lässt, bis die jeweils entstehende, rothviolette Farbe sich mindestens 5 Minuten lang erhält. Man wiederholt nun den Versuch in der Art, dass man fast die ganze, für den Vorversuch erforderliche Menge Kalkwasser nebst etwas Rosolsäurelösung zuerst in den Kolben bringt und hierauf eine gleich grosse Menge Wasser wie das erste Mal hinzufliessen lässt. Ist die violette Farbe verschwunden, so giebt man cubikcentimeterweise so lange Kalkwasser hinzu, bis die Endreaction erreicht ist. Es ist angezeigt, den Versuch einige Male auszuführen und das Mittel aus den verschiedenen Bestimmungen zu nehmen. Unterschiede zwischen den auf einander folgenden Bestimmungen bis zu 3 ccm an verbrauchtem Kalkwasser sind bei dem Verfahren nicht zu vermeiden.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{20}$ normaler Calciumhydratlösung enthält 0,0014 g Calciumoxyd, welche zur Umwandlung in Bicarbonat 0,0022 g Kohlensäure erfordern. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalkwasser, auf $^1/_{20}$ normale Calciumhydratlösung umgerechnet und mit 0,0022 multiplicirt, giebt daher unmittelbar den Gehalt an freier Kohlensäure der zum Versuch verwandten Wassermenge an. Derselbe wird auf 100000 Theile Wasser umgerechnet.

Beispiel.

10 ccm $^1/_{20}$ normaler Oxalsäurelösung brauchten zur Neutralisation 12,1 ccm des zu dem folgenden Versuch benutzten Kalkwassers.

500 ccm eines freie Kohlensäure enthaltenden, mit $^1/_2$ ccm Rosolsäurelösung versetzten Wassers erforderten im Mittel von drei Bestimmungen 18 ccm

obigen Kalkwassers zur Hervorrufung einer dauernden violetten Färbung des Wassers. Nach Proportion $10 : 12{,}1 = x : 18$ ($x = 15$) entsprechen die 18 ccm Kalkwasser 15 ccm $^1/_{20}$ normaler Calciumhydratlösung oder

$$15 \times 0{,}0022 = 0{,}033 \text{ g Kohlensäure } (CO_2);$$

100 000 Theile des Wassers enthielten daher approximativ:

$$\frac{0{,}033 \times 100\,000}{500} = 6{,}6 \text{ Theile freier Kohlensäure } (CO_2).$$

XXV. Bestimmung der organischen Substanzen.

Die reinen, bezw. die reineren natürlichen Wässer enthalten gewöhnlich nur sehr geringe Mengen organischer Stoffe, welche aus schwer völlig zu oxydirenden Verbindungen, den sogenannten Huminsubstanzen, bestehen. Man hat versucht, darunter einzelne Körper von einander zu unterscheiden und hat den sich etwas verschieden verhaltenden Stoffen auch Namen, wie Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure, Geïnsäure u. s. f., gegeben. Alle diese Körper sind indessen chemisch noch durchaus ungenügend charakterisirt und die darüber vorliegenden Angaben können auch in analytischer Beziehung Interesse nicht beanspruchen.

In einem früheren Capitel (S. 20 u. ff.) haben wir bereits dargethan, dass organische Verbindungen in grosser Anzahl in diejenigen Wässer übergehen können, welche einem mit organischen Abfällen durchsetzten Boden entstammen. Die dabei in Betracht kommenden organischen Verbindungen haben sehr verschiedene Eigenschaften. Einige sind ungemein leicht zersetzlich, andere beständig, manche verflüchtigen sich mit Wasserdämpfen, viele bleiben beim Abdampfen des Wassers zurück, ein Theil dieser Körper ist basischer, ein anderer Theil saurer Natur und wieder ein anderer Theil verhält sich wesentlich indifferent. Bei dieser Verschiedenheit der Eigenschaften ist es ohne Weiteres verständlich, dass es ein einheitliches Verfahren zur Bestimmung der Gesammtmenge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe nicht geben kann.

Die quantitative Bestimmung einzelner organischer Verbindungen bietet bei der Wasseranalyse um deswegen grosse Schwierigkeiten dar, weil gewöhnlich selbst in stark verunreinigten Wässern nur äusserst geringe Mengen von diesen Stoffen vorkommen. Gleichwohl unterliegt es keinem Zweifel, dass die Aufgabe, einzelne wohl charakterisirte organische Verbindungen in einem Wasser quantitativ zu bestimmen, gelöst werden wird, sobald die Lösung dieser Aufgabe erhebliches Interesse bietet. Das ist aber noch nicht der Fall.

Zur Zeit wird vielmehr von dem Analytiker wesentlich nur die Beantwortung der Fragen verlangt, ob ein Wasser beachtenswerthe Mengen organischer Verunreinigungen enthält und ob sich darunter viel stickstoffhaltige organische Verbindungen befinden.

Wir haben S. 76 erläutert, dass die Menge der in einem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Stoffe sich annähernd ermitteln lässt, indem man die Menge der in den Abdampfrückstand des Wassers übergegangenen Mineralsalze bestimmt und das Gesammtgewicht derselben von dem Gewicht des Abdampfrückstandes abzieht.

Will man diese allerdings recht langwierige Methode, die mit den unvermeidlichen Fehlern der Differenzbestimmungen behaftet ist und bei welcher die in dem Wasser vorhandenen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, organischen Stoffe keine Berücksichtigung finden, nicht befolgen, so muss man sich damit begnügen, zu ermitteln, ob in dem Wasser grössere oder geringere Mengen organischer Substanzen durch gewisse, unschwer bestimmbare, allgemeine oder allgemeinere Eigenschaften der organischen Stoffe, bezw. der stickstoffhaltigen organischen Stoffe, angezeigt werden.

Die für analytische Zwecke in dieser Beziehung wichtigen allgemeinen, bezw. allgemeineren Eigenschaften der organischen Verbindungen sind die folgenden:

1) Die in Wasser löslichen organischen Verbindungen wirken mit wenigen Ausnahmen reducirend auf Kaliumpermanganat ein und entfärben in Folge dessen die rothen Lösungen dieses Salzes.

Zwar werden dabei die organischen Verbindungen nur zum Theil mineralisirt, d. h. soweit ihr Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Betracht kommt, nur zum Theil zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff oxydirt.

Da gleiche Gewichsmengen der verschiedenen organischen Verbindungen zur vollständigen Mineralisirung verschiedene Mengen von Sauerstoff oder von dem den Sauerstoff übertragenden Salze Kaliumpermanganat bedürfen, und da ausserdem, gleiche Bedingungen vorausgesetzt, die Mineralisirung der organischen Körper durch Kaliumpermanganat durchaus nicht gleichartig verläuft und nicht immer vollständig erfolgt, so lässt sich aus der leicht bestimmbaren Menge Kaliumpermanganat, welche von den organischen Substanzen eines bestimmten Wasserquantums reducirt wird, nur im Allgemeinen schliessen, ob das betreffende Wasser viel oder wenig organische Stoffe enthält. Es kann nach den vorstehenden Erläuterungen nicht davon die Rede sein, dass einer bestimmten Menge Kaliumpermanganat unter allen Umständen ein bestimmter Gehalt des Wassers

an organischen Stoffen entspricht. Durch ein und dieselbe Menge reducirten Kaliumpermanganats werden in verschiedenen Wässern nur dann gleiche Mengen organischer Stoffe angezeigt, wenn die in den verschiedenen Wässern vorhandenen Gemische organischer Verbindungen gleichartige sind.

Wichtig ist, dass sowohl die mit Wasserdämpfen flüchtigen, als auch die in den Abdampfrückstand des Wassers übergehenden organischen Stoffe des Wassers reducirend auf Kaliumpermanganat einwirken.

2) Der Kohlenstoff derjenigen schwer flüchtigen, oder mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen, welche bei dem Abdampfen eines grösseren Wasserquantums auf ein geringes Volum zurückbleiben, lässt sich nahezu vollständig in leicht bestimmbare Kohlensäure überführen, wenn man die in der concentrirten Lösung vorhandenen organischen Stoffe einige Zeit mit einem Gemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt. Auf diesem Wege lässt sich der Kohlenstoffgehalt der in einem bestimmten Wasserquantum vorhandenen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Stoffe annähernd genau bestimmen. Da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer Verbindungen wechselnde Mengen von Kohlenstoff enthalten, gestatten auch die Ergebnisse dieser Bestimmung nur einen allgemeineren Rückschluss auf die Menge der in dem untersuchten Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Stoffe.

3) Aus den in Wasser löslichen, stickstoffhaltigen, organischen Stoffen wird je nach ihrer Natur bei der Einwirkung einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung der Stickstoff mehr oder weniger vollständig als Ammoniak abgespalten. Da die verschiedenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wechselnde Mengen von Stickstoff enthalten und die Abspaltung desselben als Ammoniak bei verschiedenen stickstoffhaltigen Körpern ungleichartig erfolgt, gestatten die leicht bestimmbaren Mengen von Ammoniak, welche bei Einwirkung einer alkalischen Kaliummanganatlösung aus den stickstoffhaltigen organischen Stoffen eines bestimmten Wasserquantums erhalten werden, ebenfalls nur einen bedingten Rückschluss, ob in dem untersuchten Wasser viel oder wenig stickstoffhaltige organische Stoffe vorkommen.

4) Der Kohlenstoff und Stickstoff der in dem Abdampfrückstande eines Wassers befindlichen organischen Stoffe lässt sich nach

bekannten Methoden der Elementar- und Gasanalyse bestimmen, wenn man Sorge getragen hat, dass in den Abdampfrückstand Kohlensäure, Salpetersäure und salpetrige Säure nicht übergehen können, und dass auch Ammoniak darin entweder gar nicht, oder in vorher genau ermittelter Menge enthalten ist.

Bei dem Einschlagen dieses Weges finden die mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen organischen Stoffe keine Berücksichtigung, und über die Menge der in den Abdampfrückstand übergehenden organischen, bezw. stickstoffhaltigen organischen Stoffe erhält man wiederum in dem im Vorstehenden mehrfach erläuterten Sinne nur einen allgemeineren und keineswegs bestimmten Aufschluss, da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer, bezw. stickstoffhaltiger organischer Stoffe wechselnde Mengen von Kohlenstoff, bezw. von Kohlenstoff und Stickstoff, enthalten.

Aus den angestellten Betrachtungen erhellt, dass man unter Zuhülfenahme der sub 1, 2, 3 und 4 erläuterten allgemeinen oder allgemeineren Eigenschaften thatsächlich niemals dazu gelangt, die Gesammtmenge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe, bezw. die Menge der darin befindlichen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, in demselben Sinne quantitativ zu bestimmen, wie sich in dem Wasser eine einzelne Mineralverbindung, z. B. Schwefelsäure, quantitativ bestimmen lässt, dass sich aber aus der quantitativen Bestimmung der obigen allgemeinen Eigenschaften doch wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Fragen ergeben, ob ein Wasser viel oder wenig organische Stoffe enthält und ob sich darunter viel stickstoffhaltige organische Körper befinden.

Da es sich bei der Wasseranalyse, wie wir bereits hervorgehoben haben, besonders um die Beantwortung dieser allgemeinen Fragen handelt, so ist die quantitative Bestimmung der sub 1, 2, 3 und 4 erläuterten, allgemeineren Eigenschaften von wesentlicher Bedeutung.

Wir beschreiben von den dazu in Vorschlag gebrachten Methoden im Folgenden diejenigen eingehend, welche sich nach unseren Erfahrungen bei der Wasseranalyse bewährt haben.

Wir werden in einem folgenden Capitel die Tragweite dieser Verfahren weiter beleuchten und im Anschluss daran erörtern, warum wir dieselben anderen, für die Zwecke der Wasseranalyse ebenfalls empfohlenen Methoden vorziehen.

1. Bestimmung der reducirenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat. (Bestimmung der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers.)

a) Methode von Kubel.

Man bestimmt dabei die Menge Kaliumpermanganat, welche durch die organischen Stoffe in einem abgemessenen Volum mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers bei zehn Minuten langem Sieden reducirt werden, oder die der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat entsprechende, zur Oxydation der organischen Substanzen verwandte Menge Sauerstoff.

Ausführung des Versuches:

100 ccm des zu prüfenden Wassers, welche man mit einer Pipette oder besser, um das Einfliessen von Speichel zu verhüten, mit einer Maassflasche abgemessen hat, werden in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit verdünnter, auf $^1/_{100}$ normale Oxalsäure eingestellter Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint und die Färbung auch bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man zehn Minuten lang hat sieden lassen, setzt man 10 ccm (nöthigenfalls auch 20 ccm oder mehr) $^1/_{100}$ normaler Oxalsäure hinzu und titrirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung.

Bei Wässern, welche stark mit organischen Substanzen verunreinigt sind, wie Sielwässern, Fabrikabwässern etc., verwendet man für den Versuch zweckmässiger eine geringere Menge Wassers und verdünnt mit destillirtem Wasser auf 100 ccm. Hat man — etwa bei der Untersuchung über die Wirkung von Klärungsverfahren auf den Gehalt an oxydirbaren, organischen Substanzen in Schmutzwässern — vergleichende Bestimmungen auszuführen, so muss man für die Proben der gereinigten wie der ungereinigten Wässer stets den gleichen Verdünnungsgrad anwenden, weil nur unter gleichartigen Verhältnissen gleichartige Resultate erzielt werden.

Die Oxydation der organischen Stoffe der meisten Wässer mittelst Kaliumpermanganat verläuft nicht glatt unter Bildung von

Mangansulfat und Kaliumsulfat, sondern in Folge mehr oder weniger unvollkommener Reduction des Chamäleons unter Abscheidung braunrother, aus Manganoxyden bestehender Niederschläge, besonders dann auch, wenn zu wenig Schwefelsäure vorhanden oder die Temperatur zu niedrig ist. Desshalb setzt man in jedem Falle nach der Oxydation einen solchen Ueberschuss an Oxalsäure hinzu, dass nicht nur die überschüssige Chamäleonlösung entfärbt, sondern auch jene Niederschläge wieder vollkommen in Lösung übergeführt werden.

Ueber den störenden Einfluss von Eisenoxydulverbindungen, Nitriten, Chloriden etc. vergleiche man die „Bemerkungen" zu diesem Capitel.

Berechnung: Die Grösse der Oxydirbarkeit eines Wassers wird entweder durch die zur Oxydation erforderliche Menge Kaliumpermanganat, oder die derselben entsprechende Menge (activen) Sauerstoffs ausgedrückt.

Zieht man von der Summe der bei einem Versuch hinzugesetzten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation der hinzugesetzten Menge Oxalsäurelösung erforderlichen Cubikcentimeter der Chamäleonlösung ab, so entspricht die Differenz den für die Oxydation der organischen Stoffe verbrauchten Cubikcentimetern dieser Lösung. Diese Differenz, auf $^1/_{100}$ normale Kaliumpermanganatlösung umgerechnet und mit 0,000316 bezw. 0,00008 multiplicirt, drückt den Oxydationswerth der zum Versuch benutzten Wassermenge als Kaliumpermanganat oder Sauerstoff in Grammen aus (da 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Kaliumpermanganatlösung 0,000316 g $KMnO_4$ oder 0,00008 g verfügbaren Sauerstoffs enthält und $2\,KMnO_4 : 5\,O$ sich verhalten wie 316 : 80).

Beispiele:

9,9 ccm der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

1) 100 ccm Wasser Nr. I wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 15 ccm der obigen Chamäleonlösung versetzt und zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 4,4 ccm Chamäleonlösung.

$$15 + 4,4 = 19,4;\ 19,4 - 9,9 = 9,5.$$

9,5 ccm obiger Chamäleonlösung entsprechen nach Gleichung $9,9 : 10 = 9,5 : x = 9,6$ ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäure- bezw. $^1/_{100}$ normaler Kaliumpermanganatlösung.

Für die Oxydation von 100 ccm des Wassers wurden daher verbraucht:

$$9,6 \times 0,000316 = 0,00303 \text{ g Kaliumpermanganat,}$$

oder:

$$9,6 \times 0,00008 = 0,000786 \text{ g Sauerstoff.}$$

Der Oxydationswerth von 100 000 Theilen Wasser entspricht somit:

3,03 Theilen Kaliumpermanganat,

oder:

0,77 Theilen Sauerstoff.

2) 20 ccm eines Schmutzwassers, auf 100 ccm mit destillirtem Wasser verdünnt, wurden nach dem Ansäuern mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zehn Minuten lang mit 50 ccm obiger Chamäleonlösung auf Siedetemperatur erhitzt. Nachdem durch einen Zusatz von 20 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung die Flüssigkeit wieder vollkommen farblos geworden war, wurden noch 17,5 ccm der Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung erfordert.

$$50 + 17{,}5 = 67{,}5;\ 67{,}5 - (2 \times 9{,}9) = 47{,}7.$$

47,7 ccm obiger Chamäleonlösung entsprechen nach Gleichung: $9{,}9 : 10 = 47{,}7 : x = 48{,}2$ ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäure- bezw. $^1/_{100}$ normaler Kaliumpermanganatlösung.

Für die Oxydation von 20 ccm des Schmutzwassers wurden daher verbraucht:

$48{,}2 \times 0{,}000316 = 0{,}015231$ g Kaliumpermanganat,

oder:

$48{,}2 \times 0{,}00008 = 0{,}003696$ g Sauerstoff.

Der Oxydationswerth von 100 000 Theilen des Schmutzwassers entspricht somit:

$$\frac{0{,}015231 \times 100\,000}{20} = 76{,}15 \text{ Theilen Kaliumpermanganat,}$$

oder:

$$\frac{0{,}003696 \times 100\,000}{20} = 18{,}48 \text{ Theilen Sauerstoff.}$$

b) Methode von Schulze.

Dieses Verfahren ermittelt ebenfalls die Menge Kaliumpermanganat, welche durch die in einem abgemessenen Wasservolum vorhandenen organischen Stoffe bei kurzem Erhitzen reducirt wird; nur bewirkt man dabei die Oxydation der organischen Substanzen zuerst in alkalischer Lösung und führt den Process in saurer Lösung zu Ende.

Ausführung der Bestimmung:

Man misst 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit einer Pipette oder besser, um das Einfliessen von Speichel vollständig auszuschliessen, mit einer Maassflasche ab, lässt dieselben in einen circa 300 ccm fassenden, wohl gereinigten Kolben fliessen und setzt $^1/_2$ ccm Natronlauge (1:2) und 10 ccm, bei stark verunreinigten Wässern 15 ccm, verdünnter, mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titrirter Chamäleonlösung hinzu. Man erhitzt und hält die Flüssigkeit etwa zehn Minuten lang im Sieden, lässt sodann auf 50 bis 60° erkalten und fügt 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.)

und 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung hinzu. Den Zusatz der Chamäleonlösung bei Beginn des Versuches regulirt man so, dass die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure noch deutlich roth gefärbt erscheint. Die Färbung wird durch die hinzugesetzte Oxalsäure nach kurzer Zeit zerstört; Umschütteln und gelindes Erwärmen beschleunigen die Entfärbung. Erst wenn die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, lässt man neue Mengen der Chamäleonlösung hinzufliessen und fährt damit fort, bis ein Tropfen dieser Lösung eine mindestens fünf Minuten andauernde schwache Röthung der Flüssigkeit hervorruft.

Bei der Aehnlichkeit der Verfahren von Kubel und von Schulze gestaltet sich auch die Deutung der analytischen Befunde ganz analog. Daher gelten die zu der ersteren Methode bezüglich der Berechnung der Versuchsresultate gemachten Ausführungen, sowie die daselbst mitgetheilten Beispiele mutatis mutandis auch für die Methode von Schulze.

2. Bestimmung des Kohlenstoffs in den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen des Wassers.

Nach Wolff, Degener und Herzfeld.

Der Kohlenstoff der in Wasser gelösten nicht flüchtigen organischen Substanzen lässt sich vollständig in leicht bestimmbare Kohlensäure überführen, wenn man die concentrirte Lösung der organischen Verbindungen nach Zusatz von einem Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure längere Zeit erhitzt.

Wolff[1]) hat dieses Verhalten zur Bestimmung des Kohlenstoffs der Humussubstanzen benutzt, und Degener[2]) hat darauf ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs der in verunreinigten Wässern vorhandenen organischen Substanzen begründet, welches Degener und Maercker[3]) bei einer ausgedehnten amtlichen Untersuchung von Fabrikwässern mit Erfolg in Anwendung gebracht haben. Die Degener'sche Methode ist von A. Herzfeld[4])

[1]) Siehe Paul Degener, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1882, S. 64.

[2]) loc. cit.

[3]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1884. Beilage zum Augustheft.

[4]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1886, Septemberheft, S. 754 und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (1886) 19, 2618.

durch Beseitigung des nachtheiligen Einflusses, welchen Chloride dabei ausübten, wesentlich verbessert und dadurch zu einem praktischen, bei der Wasseranalyse allgemein anwendbaren Verfahren umgestaltet worden.

Ausführung der Bestimmung:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine wohl gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus durch einen Glasstöpsel verschliessbar ist und welche von dem angewandten Wasserquantum bis zu zwei Drittheilen angefüllt wird. Der ausgezogene und an der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden (vergl. Fig. 12, Seite 126).

Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen beim Destilliren vermieden. Man erhitzt die Retorte in der S. 123 beschriebenen Weise direct mit einem Dreibrenner und destillirt je nach der angewandten Wassermenge 250 bis 700 ccm ab.

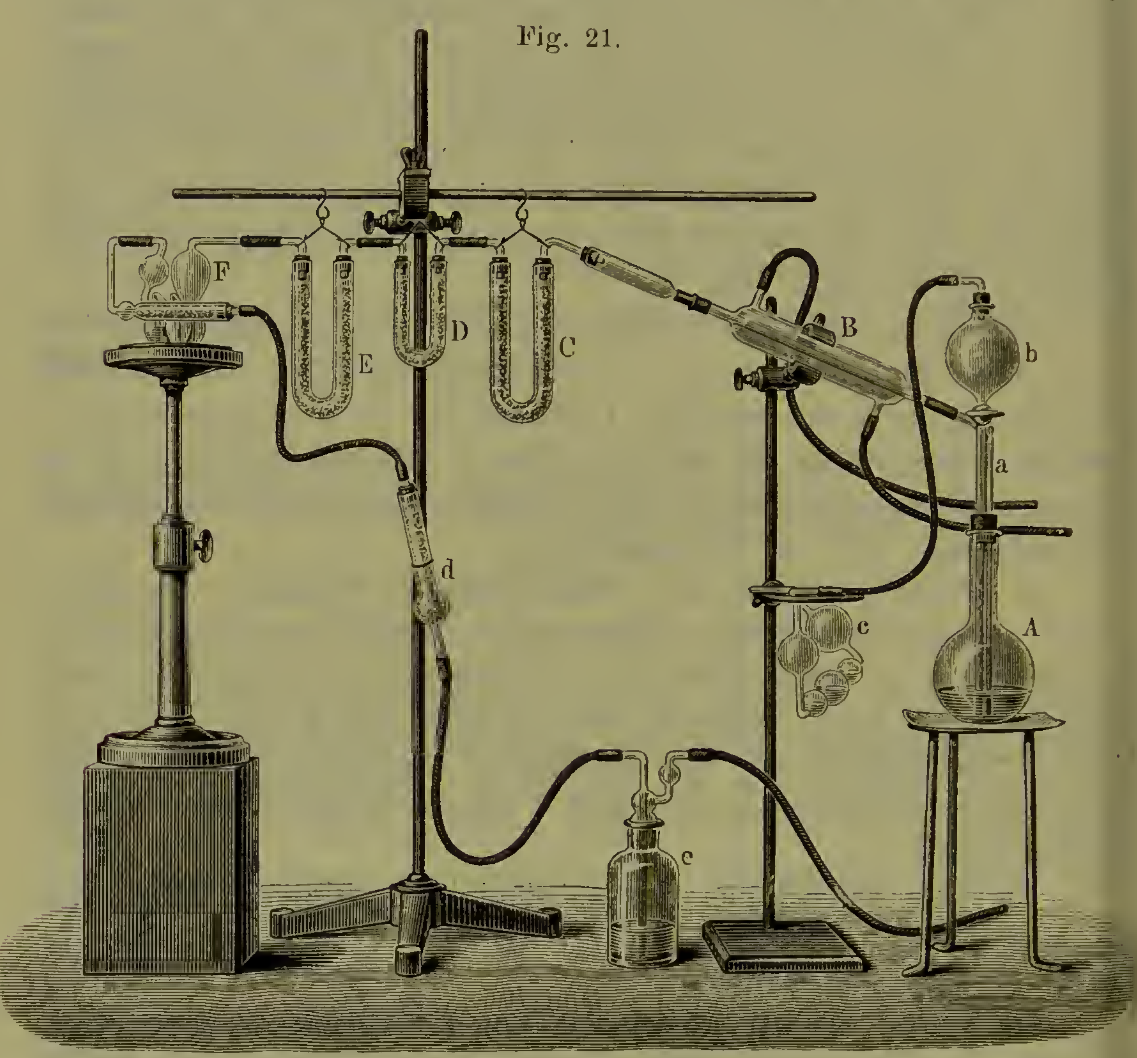
In neutraler Lösung mit Wasserdämpfen flüchtige, organische Stoffe gehen dabei in das Destillat über. Man fängt das Destillat zweckmässig in einem calibrirten Gefässe auf und unterwirft einen abgemessenen Theil desselben der Methode von Kubel, um additionell festzustellen, ob von flüchtigen, organischen Körpern beachtenswerthe Mengen in dem dem Versuche unterworfenen Wasser zugegen sind.

Vor dem Eindampfen müssen alkalisch reagirende Wässer mit Kohlensäure gesättigt und sauer reagirende Wässer mit Natriumcarbonat genau neutralisirt werden.

Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird an einem vor Staub sorgfältig geschützten Orte in einer Glas- oder Platinschale auf dem Dampfbade auf ca. 15 ccm eingedampft. Die concentrirte Lösung bringt man in den ca. 250 bis 300 ccm fassenden Kolben *A* des umstehend abgebildeten Apparates. Die inzwischen wohl verschlossen bei Seite gestellte Retorte, sowie die Abdampfschale spült man zusammen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure auf 3 Vol. Wasser) sorgfältig aus und vereinigt die Waschflüssigkeit mit der in dem Kolben *A* befindlichen Lösung. Die durch die hinzugefügte Schwefelsäure aus den Carbonaten des Wassers in Freiheit gesetzte Kohlensäure

wird durch Erwärmen der Flüssigkeit auf ca. 50°, Umschwenken des Kolbens und mehrfaches Aussaugen der darin befindlichen Luft ausgetrieben und vollständig entfernt. Unter den angegebenen Bedingungen ist das Entweichen leicht flüchtiger, organischer Säuren nicht zu befürchten. Man lässt den Kolben *A* nebst Inhalt erkalten, fügt 10 g fein gepulvertes Kaliumbichromat hinzu und schaltet den Kolben *A* alsbald in den Apparat ein. Die Einrichtung desselben ist aus der Zeichnung leicht ersichtlich. Der Kolben *A* wird mit

Fig. 21.



einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung steckt das in die Flüssigkeit des Kolbens *A* eintauchende Thermometer *a*. In der zweiten Durchbohrung befindet sich der Kugeltrichter *b*, dessen Abflussrohr ebenfalls bis nahe an den Boden des Kolbens *A* reicht und dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist.

In der Durchbohrung dieses Stopfens steckt ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches durch einen Kautschukschlauch mit dem Kaliapparate *c* verbunden ist. Dieser Apparat hat den Zweck, Luft,

welche im Verlaufe des Versuches durch den Hauptapparat gezogen wird, von Kohlensäure zu befreien.

In die dritte Durchbohrung des auf dem Kolben *A* sitzenden Stopfens ist das unter einem stumpfen Winkel gebogene Kühlrohr des Kühlers *B*, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, eingefügt. Der aufsteigende Kühler *B* ist mit dem U-Rohr *C*, dieses mit dem U-Rohr *D*, dieses mit dem U-Rohr *E* und dieses mit dem Kaliapparate *F* verbunden. Die U-Rohre *C* und *E* sind 16 cm hoch und ca. 14 mm weit, *D* ist ca 9 cm hoch und 10 mm weit. *C* und *E* sind mit Chlorcalcium gefüllt. Man leitet durch die U-Rohre *C* und *E* vor dem Einschalten in den Apparat abwechselnd einen Strom von Kohlensäure und trockener Luft, um etwa vorhandenes basisches Calciumchlorid mit Kohlensäure zu sättigen und die überschüssige Kohlensäure daraus wieder zu verdrängen. Das U-Rohr *D* ist mit grobkörnig gepulvertem, metallischem Antimon gefüllt.

C und *E* dienen dazu, das in dem Kühler *B* nicht condensirte Wasser zurückzuhalten, und das gepulverte Antimon in *D* hat den Zweck, freies Chlor zu binden, welches sich bei Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf vorhandene Chloride entwickelt. Es empfiehlt sich, das Antimon in *D* nach wiederholtem Gebrauch mit Königswasser[1]) kurze Zeit anzuätzen, mit Salzsäure zu waschen und schliesslich rasch zu trocknen, damit das Absorptionsvermögen des Antimons für freies Chlor nicht abgeschwächt werde.

Der mit dem üblichen Kalirohr versehene, mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,3 beschickte Kaliapparat *F* ist gewogen und dient zur Aufnahme der während des Versuches entwickelten Kohlensäure. Das damit verbundene Glasrohr *d* ist im oberen Theile mit Chlorcalcium und im unteren Theile mit Kalistücken gefüllt; es soll verhindern, dass von aussen Kohlensäure und Wasserdämpfe rückwärts in den gewogenen Kaliapparat gelangen.

Mit dem Glasrohr *d* schliesst der Apparat ab, so lange dadurch nicht Luft gezogen wird. Soll das geschehen, so verbindet man *d* mit der Waschflasche *c*, welche concentrirte Schwefelsäure enthält und durch einen Kautschukschlauch mit einem Aspirator, bezw. der Wasserluftpumpe, in Verbindung steht.

Nachdem man in der beschriebenen Weise den Kolben *A* beschickt hat, bringt man 50 bis 60 ccm eines Gemisches aus 3 Vol.

---

[1]) 1 Theil reine Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht, gemischt mit 4 Theilen reiner Salzsäure von 1,10 Volumgewicht.

reiner, concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser in den Kugeltrichter *b*, setzt den Stopfen auf denselben, öffnet den Glashahn und lässt die Schwefelsäure allmählich in den Kolben *A* fliessen. Man hält die Temperatur der darin befindlichen Flüssigkeit während einer halben Stunde auf 50 bis 55⁰ und steigert das Erhitzen während der zweiten halben Stunde allmählich bis zum Sieden der Flüssigkeit, was man 5 bis 10 Minuten andauern lässt. Alsdann verbindet man *d* mit *e*, saugt zehn Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, schaltet den Kaliapparat *F* aus und bestimmt nach 20 Minuten die Gewichtszunahme desselben, woraus sich unmittelbar die Menge Kohlensäure ergiebt, welche aus den mit Wasserdämpfen in neutraler Lösung nicht flüchtigen, organischen Substanzen des untersuchten Wassers entstanden ist.

Berechnung: Multiplicirt man das so festgestellte Gewicht der Kohlensäure mit 0,273 ($C:CO_2 = 12:44 = 0,273$), so erhält man das Gewicht des Kohlenstoffs, welcher in den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, organischen Substanzen der zum Versuche verwandten Wassermenge enthalten war.

Beispiele.

1) 1000 ccm Wasser Nr. XL lieferten bei dem Concentriren durch Destillation ein Destillat, von welchem die zuerst übergegangenen 100 ccm 0,24 Theile Kaliumpermanganat reducirten oder 0,06 Theile Sauerstoff aufnahmen. Die späteren Antheile des Destillats wirkten auf Kaliumpermanganat nicht mehr ein.

Das Wasser Nr. XL enthält demnach kleine Mengen von in neutraler Lösung flüchtigen, organischen Verbindungen.

Die obige Wasserprobe lieferte nach dem in vorgeschriebener Weise ausgeführten Eindampfen auf ca. 15 ccm bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 0,087 g Kohlensäure.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in 100000 Theilen des Wassers befindlichen organischen Substanzen enthalten demnach

$$\frac{0,087 \times 0,273 \times 100\,000}{1000} = 2,37 \text{ Theile Kohlenstoff.}$$

Für die Zwecke eines später anzustellenden Vergleiches bemerken wir weiter, dass die organischen Substanzen in 100000 Theilen des Wassers Nr. XL in saurer Lösung (nach Kubel geprüft) direct 2,62 Theile Kaliumpermanganat reducirten oder 0,66 Theile Sauerstoff zur Oxydation bedurften.

2) 1000 ccm Wasser Nr. XLI lieferten bei dem Concentriren durch Destillation ein Destillat, welches auf Kaliumpermanganat nicht reducirend wirkte.

Das Wasser Nr. LXI enthält daher, soweit die Chamäleonprobe darüber Auskunft giebt, keine in neutraler Lösung flüchtigen, organischen Verbindungen.

Die obige Wasserprobe lieferte nach dem in vorgeschriebener Weise ausgeführten Eindampfen auf ca. 15 ccm bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 0,025 g Kohlensäure.

Die mit Wasserdämpfen in neutraler Lösung nicht flüchtigen, in 100000 Theilen des Wassers Nr. XLI befindlichen organischen Substanzen enthalten demnach

$$\frac{0{,}025 \times 0{,}273 \times 100000}{1000} = 0{,}68 \text{ Theile Kohlenstoff.}$$

Für die Zwecke eines später anzustellenden Vergleiches bemerken wir weiter, dass die organischen Substanzen in 100000 Theilen des Wassers Nr. XLI 1,70 Theile Kaliumpermanganat reducirten, bezw. 0,43 Theile Sauerstoff zur Oxydation erforderten.

3. Bestimmung des durch eine alkalische Kaliummanganatlösung aus den stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers abspaltbaren Ammoniaks. (Bestimmung des Albuminoidammoniaks.)

Nach Wanklyn, Chapman und Smith[1]).

Dieses Verfahren ist auf die in der Einleitung zu den „Bestimmungen der organischen Substanzen" bereits erwähnte Eigenschaft der stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen begründet, unter der Einwirkung einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung je nach ihrer Natur den darin vorhandenen Stickstoff mehr oder weniger vollständig in der Form von Ammoniak abzugeben.

Man verbindet die Bestimmung des Albuminoidammoniaks zweckmässig mit der Bestimmung des im Wasser vorhandenen, fertig gebildeten Ammoniaks durch Destillation nach Miller.

Ausführung des Versuches:

500 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine mit grösster Sorgfalt gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus mit einem Glasstöpsel verschliessbar ist und welche bis zu zwei Dritttheilen von dem obigen Wasservolum angefüllt wird. Der ausgezogene und an der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler (vergl. Fig. 12, Seite 126). Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Man setzt 3 ccm ammoniakfreie

---

1) Journ. Chem. Soc. N. S. 5, 591. Siehe auch J. Alfred Wanklyn, Water-Analysis, London, Trübner & Co., Ludgate Hill.

Natriumcarbonatlösung hinzu und destillirt so schnell wie möglich, indem man die Retorte direct mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Um ein Zerspringen der Retorte zu verhüten, darf die Flamme nur den mit Wasser erfüllten Theil der Retorte berühren; auch empfiehlt es sich, die Flamme anfangs hin und her zu bewegen und von Zeit zu Zeit das an den kalten Aussenflächen der Retorte condensirte Wasser mit einem Tuche zu entfernen. Das Destillat wird in zwei engen Cylindern aus farblosem Glase aufgefangen, welche durch 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe (16 bis 18 cm) angefüllt werden und an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind. Sobald der zweite Cylinder vollgelaufen ist, unterbricht man für einige Augenblicke die Destillation. Die beiden Cylinder enthalten die gesammte Menge fertig gebildeten Ammoniaks, welches in den zum Versuche angewandten 500 ccm Wasser vorhanden ist und nach der S. 123 abgedruckten Anleitung bestimmt werden kann.

Man entfernt von der Retorte den Glasstöpsel, steckt durch den Tubus einen sorgfältig gesäuberten Glastrichter, giesst unter gelindem Umschütteln der Retorte 50 ccm der stark alkalischen Kaliummanganatlösung, deren Bereitung unter „Reagentien und titrirte Lösungen“ genau beschrieben ist, ein, setzt den Glasstöpsel auf und destillirt schnell von Neuem 150 ccm über. Man fängt dieselben in einem Cylinder, welcher bei 100 ccm, und in einem zweiten Cylinder, welcher bei 50 ccm mit einer Marke versehen ist, auf. Gewöhnlich gehen in den zweiten Cylinder bestimmbare Mengen von Ammoniak nicht mehr über. Ist das der Fall, so müssen weitere 50 ccm Flüssigkeit übergetrieben werden, welche man verwendet, um zu constatiren, dass die angestrebte Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu Ende gekommen ist.

Das Ammoniak wird auch in diesem Destillat colorimetrisch mittelst Nessler'scher Lösung nach der Seite 123 abgedruckten Vorschrift bestimmt.

Beispiel.

Von 500 ccm Wasser Nr. XXXVIII wurden nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung 200 ccm und später, nach dem Hinzufügen der alkalischen Kaliummanganatlösung, 150 ccm abdestillirt.

In den zuerst erwähnten 200 ccm des Destillates wurden auf colorimetrischem Wege 0,09 mg Ammoniak gefunden.

100 000 Theile Wasser Nr. XXXVIII enthalten daher

$$\frac{0{,}00009 \times 100\,000}{500} = 0{,}018 \text{ Theile fertig gebildeten Ammoniaks.}$$

In den später übergegangenen 150 ccm des Destillates wurden 0,13 mg Ammoniak gefunden.

Die in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XXXVIII enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe liefern danach

$$\frac{0,00013 \times 100000}{500} = 0,026 \text{ Theile Albuminoidammoniak.}$$

4. Bestimmung des Stickstoffs in den in dem Abdampfrückstande des Wassers vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, nach Varrentrapp und Will[1]).

Für die Wasseranalyse modificirt von Dittmar und Robinson[2]).

Der Stickstoff der in dem Abdampfrückstande vorhandenen stickstoffhaltigen, organischen Substanzen lässt sich durch Glühen mit Natronkalk in leicht bestimmbares Ammoniak überführen; nur hat man Sorge zu tragen, dass bei diesem Process nicht Ammoniak entwickelt wird, welches anderen Quellen entstammt. Man hat daher mit grösster Peinlichkeit darauf zu achten, dass die bei der nachstehenden Methode in Anwendung kommenden Reagentien selbst nicht Spuren von Ammoniak enthalten, und muss ausserdem Vorkehrungen treffen, welche verhindern, dass fertig gebildetes Ammoniak, sowie Salpetersäure und salpetrige Säure in den Abdampfrückstand übergehen. Etwa vorhandenes, fertig gebildetes Ammoniak wird, indem man aus der zu untersuchenden Wasserprobe nach Zusatz von wenig Natriumcarbonat einen Theil abdestillirt, entfernt und kann im Destillat (siehe Methode von Miller, S. 122) alsbald colorimetrisch bestimmt werden. In der durch Abdestilliren concentrirten Flüssigkeit werden etwa vorhandene Nitrate und Nitrite durch Erwärmen mit schwefliger Säure und Eisenchlorid zerstört, und dabei wird gleichzeitig die Kohlensäure aus den Carbonaten des Wassers ausgetrieben.

Ausführung der Bestimmung:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers (für Schmutzwässer genügen meist 100 bis 300 ccm) werden in eine wohl gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus durch einen Glasstöpsel verschliessbar ist und welche von dem angewandten Wasserquantum bis zu zwei Dritttheilen angefüllt wird. Der ausgezogene und an

---

1) Ann. Chem. Pharm. 39, 257.

2) Chem. News 1877, 36, 26.

der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden.

Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler (vergl. Fig. 12, Seite 126). Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen beim Destilliren vermieden. Man fügt 3 ccm ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung hinzu und erhitzt die Retorte auf die Seite 261 beschriebene Weise direct mit einem Dreibrenner. Man destillirt je nach der angewandten Wassermenge 250 bis 700 ccm über und verwerthet, wie schon bemerkt, das Destillat zweckmässig zur colorimetrischen Bestimmung des in dem Wasser vorhandenen fertig gebildeten Ammoniaks.

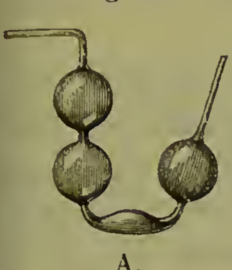
Zu der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit setzt man 30 ccm einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure und nach fünf Minuten einige Tropfen Eisenchlorid. Man erhitzt 20 Minuten lang gelinde, so dass ein Ueberdestilliren nicht stattfindet, fügt eine kleine Menge reinen, käuflichen Natriumsulfits hinzu, um etwa erzeugte Schwefelsäure zu binden, bringt den Retorteninhalt unter sorgfältigem Ausschwenken der Retorte mit der sauren Flüssigkeit, sowie mehrfachem Nachspülen mit destillirtem Wasser in eine Glas- oder Platinschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne. Sollten die Resultate anderweitiger, mit dem betreffenden Wasser angestellter Versuche voraussehen lassen, dass sich dabei ein nur geringer Rückstand ergiebt, so setzt man, noch ehe das Eindampfen ganz zu Ende gekommen ist, eine kleine Menge eines von jeder Spur Ammoniak freien Salzes, Kaliumsulfat, geschmolzenes Natriumcetat u. s. f. hinzu, um den Abdampfrückstand zu vergrössern[1]).

Man zieht alsdann ein 40 bis 44 cm langes, enges Verbrennungsrohr an der einen Seite zu einer nach aufwärts gebogenen Spitze aus, füllt das hintere Ende auf eine Strecke von 8 cm mit frisch ausgeglühtem, von Stickstoffverbindungen, namentlich Salpetersäure, völlig freiem Natronkalk, löst den Abdampfrückstand mittelst eines

[1]) Nach C. Arnold eignet sich für die Stickstoffbestimmung im Varrentrapp-Will'schen Apparate besonders ein aus gleichen Gewichtstheilen bestehendes Gemisch von wasserfreiem, essigsaurem (besser ameisensaurem) Natron, Natriumthiosulfat und Natronkalk, welches zumal bei der Analyse von Nitraten, Nitriten, Nitritverbindungen, organischen Basen, Hydrazin- und Azoverbindungen befriedigende Resultate ergab. Zeitschrift für analytische Chemie 22, 437; 24, 451; siehe auch Vortmann, Anl. zur chem. Analyse organischer Stoffe, Leipzig und Wien 1891, S. 40.

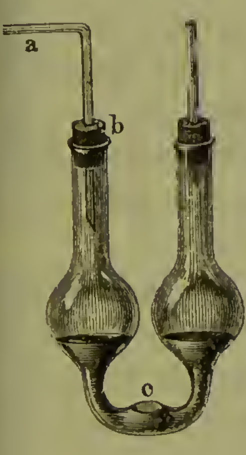
sauberen Spatels möglichst von den Wandungen des Gefässes los, mischt denselben mit Natronkalk[1]), bringt das Gemisch in das Verbrennungsrohr, spült die Abdampfschale wiederholt mit Natronkalk aus, füllt das Verbrennungsrohr schliesslieh mit letzterem an und legt einen Pfropfen von frisch ausgeglühtem Asbest vor. Man stellt durch vorsichtiges Klopfen eine freie Rinne her und verbindet das Rohr sodann mit dem bei den Stickstoffbestimmungen nach Varrentrapp und Will gewöhnlich gebrauchten Absorptionsapparate von der Form A (Fig. 22), oder einer Peligot'schen Kugelröhre von der Form B (Fig. 23).

Fig. 22.



A.

Fig. 23.



B.

Der eine oder andere Apparat wird mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser gefüllt, welches man mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert hat. Das ausgezogene, hintere Ende des Verbrennungsrohres wird durch einen Kautschukschlauch mit der mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Waschflasche eines constanten Wasserstoffentwickelungsapparates verbunden, worauf man die Luft aus dem Apparate vollständig durch Wasserstoff verdrängt. Sobald dies geschehen ist, erhitzt man das Verbrennungsrohr in einem schwachen Wasserstoffstrome, von vorn nach hinten fortschreitend, zum Glühen.

Nach Beendigung dieser Operation entleert man den Inhalt des vorgelegten Absorptionsgefässes in einen Cylinder, welcher bei 100 ccm eine Marke trägt, spült wiederholt mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nach, neutralisirt mit ammoniakfreier Natronlauge, füllt bis zur Marke mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser auf und bestimmt den Ammoniakgehalt der in dem Cylinder enthaltenen Flüssigkeit colorimetrisch nach der Seite 123 abgedruckten Anleitung.

Es bedarf wohl kaum eines besonderen Hinweises darauf, dass bei der Untersuchung stickstoffreicher (Schmutz-) Wässer, welche erhebliche Mengen von Ammoniak liefern können, letzteres auch als Platinsalmiak gewichtsanalytisch, oder unter Vorlegen einer abgemessenen Menge titrirter Säure maassanalytisch nach den Seite 128 gegebenen Vorschriften bestimmt werden kann.

Der Stickstoffgehalt der meisten stickstoffhaltigen, organischen Substanzen ist nicht sehr bedeutend und tritt gewöhnlich hinter den

[1]) Der Natronkalk darf, mit überschüssigem Zucker gemischt, selbst nicht Spuren von Ammoniak entwickeln.

Kohlenstoffgehalt dieser Körper weit zurück. Aus diesem Grunde liefert bei der Wasseranalyse die Bestimmung des organischen Stickstoffs in der Regel viel niedrigere Werthe, als die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs. Selbst wenn man in Wässern, welche reichliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, den organischen Stickstoff bestimmt, handelt es sich in der Mehrzahl der Fälle um sehr kleine analytische Zahlen.

Es ist ein Vorzug des soeben erläuterten Verfahrens, dass dabei der organische Stickstoff in Ammoniak, also eine Verbindung übergeführt wird, von welcher man minimale Mengen genau quantitativ bestimmen kann. Ein Nachtheil der obigen Methode ist dagegen der Umstand, dass die dabei in Anwendung kommenden Reagentien nur schwierig völlig frei von jeder Spur von Ammoniak zu erhalten sind; auch gelingt es nur bei sorgfältigstem Arbeiten, zu verhüten, dass von aussen auf andere Weise, z. B. von den benutzten Apparaten her, Spuren von Ammoniak in das zum Versuche benutzte Wasser gelangen. Es ist daher unumgänglich nothwendig, durch einige blind durchgeführte Bestimmungen das Nichtvorhandensein dieser Fehlerquellen zu constatiren, bevor man die erhaltenen Resultate als zuverlässige ansprechen darf.

Berechnung: Multiplicirt man das auf die angegebene Weise ermittelte Gewicht des Ammoniaks mit 0,823 ($N:NH_3 = 14:17 = 0{,}823$), so ergiebt sich der Stickstoffgehalt der in der benutzten Wasserprobe enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe. Denselben berechnet man für 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm Wasser Nr. XLII lieferten 250 ccm eines Destillates, in welchem 0,105 mg Ammoniak gefunden wurden.

100 000 Theile des betreffenden Wassers enthalten daher

$$\frac{0{,}000105 \times 100\,000}{500} = 0{,}021 \text{ Theile fertig gebildeten Ammoniaks.}$$

Aus dem Abdampfrückstande der obigen 500 ccm Wasser wurden bei der Verarbeitung der soeben erläuterten Verfahren 0,185 mg Ammoniak gewonnen.

Die in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XLII vorhandenen nicht flüchtigen, stickstoffhaltigen, organischen Stoffe enthalten daher

$$\frac{0{,}000185 \times 0{,}823 \times 100\,000}{500} = 0{,}03 \text{ Theile Stickstoff.}$$

5. Bestimmung des Gesammtstickstoffs der in Schmutzwässern enthaltenen organischen, stickstoffhaltigen Substanzen und des Ammoniaks.

Nach Kjeldahl's Methode[1]).

Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des in einzelnen organischen, stickstoffhaltigen Verbindungen, oder in Gemengen organischer Substanzen enthaltenen Stickstoffs ist in den letzten Jahren eine ganz allgemeine geworden und auch für die Wasseranalyse empfohlen worden. Da es jedoch fast unmöglich ist, die zur Ausführung erforderlichen Reagentien dauernd völlig frei von Spuren von Ammoniak zu erhalten, so eignet sich das Verfahren nur für die Analyse von Wässern mit relativ hohem Stickstoffgehalt, bei welchen das Hinzutreten geringer, den Reagentien entstammender Ammoniakmengen für das Resultat der Bestimmungen ohne Bedeutung ist, also hauptsächlich für stickstoffreiche Schmutzwässer, wie städtische Canalwässer u. dergl.

Die Methode beruht im Wesentlichen darauf, dass beim längeren Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur, zumal unter Zugabe die Oxydation beschleunigender und vervollständigender Mittel, wie Kaliumpermanganat, Kupferoxyd, Quecksilber etc., der Stickstoff der meisten organischen Verbindungen mehr oder minder vollkommen als Ammoniak abgespalten wird, welches, nach Uebersättigen der schwefelsauren Lösung mit Alkali, abdestillirt und in titrirter Säure aufgefangen wird.

Die für die Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungen entnommenen Wasserproben werden zweckmässig, womöglich gleich am Orte der Entnahme, mit einer kleinen, abgemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dadurch wird einerseits, wenn die Wässer nicht alsbald zur Untersuchung gelangen können, das Eintreten von Fermentationsprocessen wirksam verhindert[2]), andererseits werden freies Ammoniak, sowie mit Wasserdämpfen flüchtige, organische, stickstoffhaltige Basen gebunden, welche beim Eindampfen der Wässer sich verflüchtigen und somit der Stickstoffbestimmung sich entziehen würden.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 366.
[2]) Siehe: Proskauer und Zülzer, Zeitschrift für Hygiene 7 (1889), 216.

Durch den bei dem Kjeldahl'schen Verfahren stattfindenden Oxydationsprocess wird unter der Mitwirkung von organischen Substanzen auch Salpetersäure mehr oder weniger vollständig in Ammoniak übergeführt. Wenn es sich daher um die Untersuchung von Wässern handelt, welche mehr als Spuren von Nitraten und Nitriten enthalten, so müssen diese entfernt werden, bevor man zur eigentlichen Ausführung der Kjeldahl'schen Methode schreitet.

Ausführung der Methode:

300 bis 500 ccm des mit 5 bis 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wassers werden in einem Kolben von ungefähr doppelt so grossem Rauminhalte durch lebhaftes Kochen auf circa 100 ccm eingeengt und hierauf in einen etwa 300 ccm fassenden Rundkolben aus starkem Kaliglas, mit nicht zu langem Halse und mit möglichst kreisrunder Oeffnung, quantitativ übergeführt. Sind in dem Wasser mehr als Spuren von Nitraten zugegen, so setzt man jetzt 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von schwefliger Säure und nach fünf Minuten einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und erwärmt etwa 20 Minuten lang im Dampfbade. Man erhitzt alsdann wieder zum Sieden und dampft weiter bis zur Syrupsconsistenz der Flüssigkeit ein. Man giebt nun 20 ccm eines aus reiner, concentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd bestehenden „Säuregemisches" (siehe Reagentien), 0,05 g Kupferoxyd (oder 0,12 g wasserfreies Kupfersulfat) und 5 Tropfen einer vierprocentigen Platinchloridlösung [1]) hinzu, stellt den Kolben etwas schräg auf ein Drahtnetz, verschliesst die Oeffnung mittelst einer gestielten Glaskugel oder eines unten zugeschmolzenen Glastrichterchens und erhitzt ganz allmählich zum Sieden. Zuerst entweichen noch Wasserdämpfe nebst schwefliger Säure und Schwefelsäure, später, an den schweren Dämpfen erkennbar, zum grössten Theil nur noch Schwefelsäure. Man regelt das Erhitzen nun derart, dass die Säuredämpfe sich an den kühleren, oberen Theilen des Kolbenhalses condensiren und wieder zurückfliessen, wobei die beim Schäumen der Flüssigkeit gehobenen Kohletheilchen und Krusten wieder heruntergespült werden. Gleichzeitig achtet man darauf, dass der Kolben mit der Flamme nie direct in Berührung kommt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist; beim

---

[1]) Nach Vorschlag von Ulsch, Zeitschrift für analyt. Chemie 25, 579. Man nehme nicht mehr Platinchloridlösung, als vorgeschrieben und steigere die Temperatur nicht zu rasch, weil bei einer zu stürmischen Oxydation Verluste an Stickstoff eintreten könnten.

Erkalten scheiden sich die in der heissen Säure gelösten Salze wieder aus und die Flüssigkeit erscheint dann farblos. Durchschnittlich ist der Oxydationsprocess in ein bis zwei Stunden beendigt. Nach dem Erkalten lässt man in dünnem Strahl 80 ccm destillirten, ausgekochten Wassers hinzufliessen, giebt einige Zinkschnitzel in den Kolben, um beim Kochen ein Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, und übersättigt mit 100 ccm einer durch Auskochen von Ammoniak befreiten Natronlauge vom spec. Gewicht 1,36. Man verbindet den Kolbenhals ohne Verzug mit der Seite 165 beschriebenen Destillirvorrichtung (Fig. 15) und destillirt nach der daselbst gegebenen Vorschrift die Hälfte der Flüssigkeit ab. Das Destillat wird in einer abgemessenen Menge $^1/_{10}$ (oder $^1/_{20}$) normaler Schwefelsäure unter Zusatz eines für die Ammoniaktitration geeigneten Indicators, wie Lackmus, Cochenille, Methylorange, Congoroth, mit $^1/_{10}$ ($^1/_{20}$) normaler Kalilauge zurücktitrirt.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure entspricht 0,0017 g Ammoniak oder 0,0014 g Stickstoff.

Zieht man von der Anzahl der vorgelegten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure die Zahl der für die Zurücktitration der überschüssigen Säure erforderlichen Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Kalilauge ab und multiplicirt die Differenz mit 0,0014, so erfährt man den Stickstoffgehalt der zu dem Versuch benutzten Wassermenge. Denselben berechnet man für 100 000 Theile Wasser.

Beispiel.

500 ccm eines städtischen Canalwassers, in obiger Weise behandelt, lieferten so viel Ammoniak, dass von den vorgelegten 30 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure noch 17,7 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge zur Neutralisation erforderlich waren. Die 500 ccm des Canalwassers enthielten somit:

$$30 - 17{,}7 = 12{,}3;\ 12{,}3 \times 0{,}0014 = 0{,}01722 \text{ g Stickstoff.}$$

100 000 Theile Canalwassers enthielten demnach

$$\frac{0{,}01722 \times 100\,000}{500} = 3{,}44 \text{ Theile Stickstoff.}$$

Die Titration geringer Mengen von Ammoniak ist mit einiger Unsicherheit verbunden, die sich aber durch einige Uebung beseitigen lässt. Denjenigen, welche hierbei auf Schwierigkeiten stossen, empfehlen wir den ursprünglich von Kjeldahl[1]) eingeschlagenen, allerdings umständlicheren Weg, welcher die alkalimetrische Bestimmung in eine jodometrische verwandelt. Nach dem Ueberdestilliren und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Säure bestimmt Kjeldahl die durch Ammoniak nicht neutralisirten An-

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 22, 366.

theile der Säure, indem er die Flüssigkeit mit einem Gemisch aus Jodkalium und jodsaurem Kalium versetzt, aus welchem durch freie Säure, HR, nach der Formelgleichung:

$$6\,HR + 5\,KaJ + KaJO_3 = 6\,KaR + 3\,H_2O + 6\,J$$

genau die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Zu dem noch sauren, erkalteten Destillat giebt man 0,4 g Jodkalium und 0,1 g Kaliumjodat. Nach ein bis zwei Stunden[1]) titrirt man unter Zusatz von Stärkelösung das ausgeschiedene Jod mit einer auf $^1/_{10}$ normale Jodlösung eingestellten Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung zeigt die nach Beendigung der Destillation noch vorhandenen Cubikcentimeter freier Säure an. Zieht man diese von der Anzahl der vorgelegten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ab und multiplicirt die Differenz mit 0,0014, so erhält man den Stickstoffgehalt der zum Versuch verwandten Wassermenge.

Beispiel.

500 ccm eines Schmutzwassers wurden in obiger Weise behandelt und das Ammoniak in 30 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure aufgefangen. Nach Zusatz von 0,4 g Kaliumjodid und 0,1 g Kaliumjodat wurde nach Ablauf von zwei Stunden unter Zusatz von Stärkelösung das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung gemessen und 25,9 ccm der letzteren bis zum Verschwinden der blauen Färbung verbraucht. Da diese ebenso vielen Cubikcentimetern freier Säure äquivalent sind, so wurden von dem überdestillirten Ammoniak 30 — 25,9 = 4,1 ccm $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure gebunden, entsprechend

$$4,1 \times 0,0014 = 0,00574 \text{ g Stickstoff.}$$

100 000 Theile des Schmutzwassers enthielten sonach

$$\frac{0,00574 \times 100\,000}{500} = 1,15 \text{ Theile Stickstoff.}$$

Bemerkungen zu den Bestimmungen der organischen Substanzen.

Bei der weiteren Erörterung der Tragweite und Zuverlässigkeit der Methoden, deren man sich zum Nachweis der organischen Substanzen im Wasser bedient, folgen wir der in der Einleitung zum vorigen Capitel getroffenen Eintheilung und beginnen mit

---

[1]) Pflüger und Bohland, Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 636.

1) den Methoden, welche auf der reducirenden Einwirkung der organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat beruhen.

Dieselben sind dadurch ausgezeichnet, dass durch das dabei in Anwendung kommende Reagens Kaliumpermanganat mit wenigen Ausnahmen sowohl flüchtige, als auch nicht flüchtige, organische Körper im Wasser angezeigt werden.

Die Mineralisirung der organischen Stoffe erfolgt gewöhnlich etwas vollständiger, wenn man die Oxydation nicht ausschliesslich in saurer, sondern zuerst in alkalischer und dann erst in saurer Lösung vornimmt.

Das Verfahren von Schulze giebt daher in der Regel etwas höhere Werthe, als die Methode von Kubel; die Unterschiede sind allerdings nur gering, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser waren erforderlich[1]):

	nach Kubel	nach Schulze
bei Wasser Nr. I	3,03	3,22
„ „ „ II	1,43	1,47
„ „ „ III	1,48	1,48
„ „ „ IV	1,96	2,04
oder Theile Sauerstoff		
bei Wasser Nr. I	0,77	0,81
„ „ „ II	0,36	0,37
„ „ „ III	0,37	0,37
„ „ „ IV	0,49	0,51

Der Nachweis der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat lässt sich um so schärfer führen, je vollständiger dabei die Mineralisirung der organischen Substanzen erfolgt, d. h. je grösser innerhalb der sich hieraus ergebenden Grenzen die zur Oxydation bestimmter Mengen organischer Stoffe verbrauchte Menge Kaliumpermanganat ist. Wir haben das Verfahren von Schulze aufgenommen, weil es dieser Bedingung thatsächlich am meisten Genüge leistet. Da aber die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden obigen Methoden nur sehr unerhebliche sind, ziehen wir

[1]) Anmerkung. Die in diesem Capitel angeführten experimentellen Ergebnisse sind einerseits ad hoc neuerdings festgestellt worden und entstammen andererseits zum Theil den früheren Auflagen dieses Werkes, zum Theil einer Arbeit über den Nachweis der organischen Substanzen im Wasser, welche C. Preusse und Tiemann im Jahre 1879 in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft (Jahrgang XII, S. 1906) veröffentlicht haben.

selbst das einfachere Kubel'sche Verfahren der Methode von Schulze vor.

Die auf die Reduction von Kaliumpermanganat durch organische Substanzen bezüglichen, in diesem Capitel weiter angeführten experimentellen Daten sind nach Kubel ermittelt worden.

Sowohl das Verfahren von Kubel, als auch die Methode von Schulze geben constante Zahlen, wenn man bei Ausführung derselben die vorgeschriebenen Bedingungen sorgfältig innehält. Das ist indessen unbedingt erforderlich, da veränderte Bedingungen zu abweichenden Werthen führen.

Es ist selbstverständlich, dass die nach Kubel oder Schulze ermittelten Mengen reducirten Kaliumpermanganats nur dann auf Rechnung der organischen Substanzen gesetzt werden dürfen, wenn andere Verbindungen, welche, wie Ferrosalze, Nitrite, Sulfite Schwefelwasserstoff und grössere Mengen von Ammoniaksalzen. Chamäleonlösung ebenfalls entfärben, in dem untersuchten Wasser nicht zugegen sind.

Die Eisenoxydulsalze reduciren in saurer Lösung Kaliumpermanganat sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur, während die meisten organischen Verbindungen auf Chamäleonlösung erst bei etwas erhöhter Temperatur einwirken.

Man kann sich bei der Analyse eisenhaltiger Wässer durch Anstellung dieser Probe vergewissern, ob und inwieweit eine Correctur der nach Schulze oder Kubel ermittelten Zahlen erforderlich ist. Zu beachten ist jedoch, dass die meisten eisenhaltigen Wässer, welche durch Kohlensäure gelöstes Ferrocarbonat enthalten, nach kurzer Zeit einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat liefern, in welchen fast alles vorhandene Eisen übergeht. Diese Erscheinung tritt zumal rasch ein, wenn man solche Wässer in theilweise mit Luft gefüllten Flaschen unter zeitweiligem Umschütteln einige Zeit stehen lässt; der Eisengehalt geht hierbei auf 0,05 bis 0,005 Theile (FeO) in 100000 Theilen Wasser zurück.

Abgesehen von den eigentlichen Stahlquellen enthält auch das Grundwasser mancher Gegenden Eisenverbindungen in beachtenswerthen Mengen. Die Grundwässer der norddeutschen Ebene verhalten sich durchgehends wie schwache Stahlwässer. Wenn man solche Wässer erst nachdem das Eisen abgeschieden ist nach Kubel oder Schulze prüft, so bedürfen die Resultate wohl keiner Correctur mehr für die noch in Spuren gelöst bleibenden Eisensalze. Man müsste eine solche jedoch anbringen, wenn man die Oxydirbarkeit eines stark eisenhaltigen Wassers in einer noch sämmtliches Eisen gelöst enthaltenden Probe ermittelte, indem in der bereits

angedeuteten Weise das Eisenoxydul zunächst mit Chamäleon in der Kälte gemessen und der gefundene Werth von dem Gesammtverbrauch an Kaliumpermanganatlösung abgezogen würde.

Für jeden gefundenen Theil salpetriger Säure hat man 1,66 Theile Kaliumpermanganat von den Resultaten der Methoden von Kubel und Schulze in Abzug zu bringen.

Salpetrige Säure findet sich häufig nur in stark verunreinigten Wässern und tritt auch darin in so geringer Menge auf, dass man von der obigen Correctur gewöhnlich Abstand nehmen kann.

Um den Einfluss festzustellen, welchen Ammoniak auf verdünnte Chamäleonlösung ausübt, haben C. Preusse und Tiemann[1]) eine Anzahl reiner Ammoniaksalzlösungen mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 10 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,11 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,03 mg Sauerstoff auf.

2) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 20 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,21 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,05 mg Sauerstoff auf.

3) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 50 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,47 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,12 Theile Sauerstoff auf.

4) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 100 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,91 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,23 mg Sauerstoff auf.

5) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 1 mg Ammoniak enthielten, übten auf Chamäleonlösung keine reducirende Wirkung mehr aus.

Aus den angeführten Zahlen erhellt, dass erst verhältnissmässig grössere Ammoniakmengen einen störenden Einfluss auf die Chamäleonprobe ausüben. Da der Ammoniakgehalt sehr stark verunreinigter Wässer nur äusserst selten bis auf 1 Theil Ammoniak in 100 000 Theilen Wasser steigt und, wie sub 5) gezeigt wurde, selbst ein so aussergewöhnlich hoher Ammoniakgehalt nicht störend wirkt, kann man bei den Verfahren von Kubel und Schulze in der Regel vorhandene Ammoniakverbindungen vernachlässigen.

L. van Itallie[2]) und Siedler[3]) haben einen störenden Einfluss von Chloriden auf die Resultate der Methode von Kubel be-

[1]) loc. cit.
[2]) Archiv der Pharm. [3] 27, 1009.
[3]) Apoth.-Zeitg. 7, 185.

obachtet. Nach Versuchen, welche der eine von uns mit entsprechend verdünnten Chamäleonlösungen gemacht hat, konnte bis zu 0,4 Proc. Chlornatrium zugesetzt werden, ohne dass sich die Ergebnisse der Oxydationsversuche änderten, und erst bei höherem Kochsalzgehalte machten sich störende Nebenwirkungen geltend, also unter Bedingungen, die für natürliche Wässer, von Soolquellen abgesehen, überhaupt nicht zutreffen. Wo sich gleichwohl aus der Gegenwart von Chlor auf die nach Kubel ermittelten Versuchswerthe — vielleicht durch die Gegenwart besonderer organischer Substanzen im Wasser veranlasst — ein störender Einfluss geltend machen sollte, würde man die Oxydirbarkeit des Wassers nach Schulze in alkalischer Flüssigkeit prüfen.

Verschiedene organische Verbindungen bedürfen zur vollständigen Umwandlung des darin vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlensäure, des darin befindlichen Wasserstoffs in Wasser und ihres Stickstoffs in freien Stickstoff verschiedene Mengen Sauerstoff und demnach auch von Kaliumpermanganat. Eine in dem soeben erläuterten Sinne vollständige Mineralisirung aller organischen Stoffe findet allerdings weder bei dem Verfahren von Kubel noch bei der Methode von Schulze statt; thatsächlich aber werden durch gleiche Mengen verschiedener organischer Verbindungen unter den nämlichen Bedingungen sehr wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reducirt.

Um dem Leser einen weiteren Einblick in diese Verhältnisse zu gestatten und um namentlich das Ungereimte und völlig Unbegründete des in der Fachlitteratur von Zeit zu Zeit immer wieder auftauchenden Vorschlages, bei der Wasseranalyse für eine bestimmte Menge zur Oxydation der organischen Stoffe verbrauchten Kaliumpermanganats eine bestimmte Menge organischer Materie in Anrechnung zu bringen, klar hervortreten zu lassen, stellen wir in der folgenden Tabelle die weit von einander abweichenden Mengen Kaliumpermanganat zusammen, welche von einer Anzahl bekannter, organischer Verbindungen bei fünf Minuten andauernder Oxydation verbraucht worden sind, und stellen diesen Werthen die davon und unter einander sehr verschiedenen Mengen von Kaliumpermanganat gegenüber, welche zur vollständigen Mineralisirung der betreffenden organischen Verbindungen verbraucht werden sollten:

1 Theil der folgenden organischen Verbindungen, stets in 100000 Theilen Wasser gelöst (1 mg in 100 ccm)	sollte zur vollständigen Mineralisirung gebrauchen Theile Kaliumpermanganat	verbraucht bei fünf Minuten langem Kochen thatsächlich Theile Kaliumpermanganat	= Procente der theoretischen Menge
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,105	1,58	75,06
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	4,21	1,80	42,75
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	4,44	2,39	53,83
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	7,77	0,17	2,19
Phenol C_6H_6O	9,41	3,87	41,13
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	7,96	0,86	10,8

Aus den obigen Zahlen ist ersichtlich, dass die angeführten sechs organischen Verbindungen, welche 2,105 bis 9,41 Theile Kaliumpermanganat, immer auf 1 Theil organischer Materie berechnet, reduciren sollten, thatsächlich noch weit mehr von einander abweichende Mengen Kaliumpermanganat (0,17 bis 3,87 Theile auf 1 Theil organischer Materie) reducirt haben, dass bei den betreffenden Versuchen 2,19 bis 75,06 Proc. des zur vollständigen Mineralisirung erforderlichen Kaliumpermanganats verbraucht worden sind, dass die Mineralisirung durch Kaliumpermanganat bei verschiedenen organischen Substanzen also durchaus ungleichartig erfolgt und in keinem der untersuchten Fälle ganz zu Ende gekommen ist.

Um weiter darzuthun, dass die auf dieselben organischen Verbindungen angewandte Chamäleonprobe nur dann constante Zahlen liefert, wenn man bei der Ausführung der Versuche immer die gleichen Bedingungen innehält, fügen wir zu der obigen Tabelle eine zweite, welche die bei zehn Minuten andauerndem Kochen von den nämlichen organischen Körpern reducirten Kaliumpermanganatmengen verzeichnet:

1 Theil der folgenden organischen Verbindungen, stets in 100 000 Theilen Wasser gelöst (1 mg in 100 ccm)	sollte zur vollständigen Mineralisirung gebrauchen Theile Kaliumpermanganat	verbraucht bei zehn Minuten langem Kochen thatsächlich Theile Kaliumpermanganat	= Procente der theoretischen Menge
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,105	1,797	95,58
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	4,21	2,569	61,02
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	4,44	2,446	55,12
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	7,77	0,291	3,74
Phenol C_6H_6O	9,41	6,927	73,50
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	7,96	0,91	11,43

Diese Tabelle führt zu denselben Schlussfolgerungen, wie die vorige; gleichzeitig aber ist daraus zu ersehen, dass die durch gleiche Mengen der verschiedenen organischen Verbindungen reducirten Mengen Kaliumpermanganat überall gewachsen sind und dass mithin die organischen Substanzen durch dieses Reagens bei zehn Minuten langem Kochen deutlicher, als bei fünf Minuten langem Kochen angezeigt werden. Eine erhebliche Zunahme der reducirten Mengen Kaliumpermanganats haben wir bei weiterer Steigerung der Siededauer nicht constatiren können und aus diesem Grunde zehn Minuten langes Sieden bei dem Verfahren von Kubel vorgeschrieben.

Die angeführten Versuchsergebnisse zeigen nochmals in deutlicher Weise, dass von der Feststellung eines bestimmten einheitlichen Verhältnisses zwischen der bei der Chamäleonprobe reducirten Menge Kaliumpermanganat und der Menge der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen unter keinen Umständen die Rede sein kann und dass aus dem Ausfall der Chamäleonprobe nur in bedingter Weise allgemeine Schlüsse auf die Menge der in dem Wasser vorhandenen organischen Stoffe gezogen werden können. Trotzdem ist diese Probe bei der Wasseranalyse von Werth.

Wir haben bei den obigen Versuchen absichtlich organische Verbindungen von sehr verschiedener chemischer Natur in Anwendung gebracht.

Es ist ohne Weiteres verständlich, dass die von verschiedenen Wässern reducirten Mengen von Kaliumpermanganat sich wie die Mengen der dadurch angezeigten organischen Verbindungen verhalten werden, wenn in den betreffenden Wässern gleichartige Gemische von organischen Verbindungen vorkommen.

Nun sind in gewissen abgegrenzten Bezirken des Erdbodens (z. B. dem Untergrunde bebauten Landes, dem Untergrunde von Städten etc.) in der That häufig dieselben Bedingungen zur Verunreinigung des Wassers gegeben, und in einem solchen Falle werden die einem und demselben Bezirke entstammenden Wässer aus dem Erdboden desselben im Grossen und Ganzen auch gleichartige Gemische organischer Verbindungen aufnehmen. Die aufgenommene Menge des Gemisches wird immer etwas schwanken, da die organischen Ueberreste im Erdboden meist ungleich vertheilt sind. Diesen Schwankungen werden kleinere Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Chamäleonprobe entsprechen. Zu den mehr gewöhnlichen organischen Verunreinigungen können sich aussergewöhnliche gesellen, indem das Wasser z. B. directe Zuflüsse aus Latrinen etc. erhält. Es wird dadurch die Gleichartigkeit der in verschiedenen Wässern desselben Bezirks vorhandenen Gemische von organischen Substanzen sofort gestört werden und eine aussergewöhnliche Verunreinigung sich in der Regel dadurch zu erkennen geben, dass die davon betroffenen Wässer erheblich stärker reducirend auf Kaliumpermanganat wirken.

Die Reduction einer erheblichen Menge Kaliumpermanganats kann allerdings bei zwei verschiedenen Wässern in dem einen durch eine grössere Menge schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen, in dem zweiten durch eine kleinere Menge leicht zersetzbarer organischer Körper veranlasst sein.

Es fragt sich nun, ob in beiden Fällen eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers angezeigt wird. Das ist unzweifelhaft der Fall, denn die Anwesenheit grösserer Mengen schwierig oxydirbarer organischer Substanzen verdient Berücksichtigung, weil dieselben nur in Oberflächenwässer aus einem an organischen Ueberresten reichen Erdboden gelangen, und die Anwesenheit kleinerer Mengen stark reducirender organischer Stoffe ist zu beachten, weil dieselben ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nur in frisch verunreinigten Wässern auftreten.

Bei der Beurtheilung der Bedeutung der Chamäleonprobe für die Wasseranalyse verdient ferner auch der Umstand Beachtung, dass allem Anschein nach die organischen Producte der Fäulniss

Kaliumpermanganat stärker reduciren, als die Körper, aus welchen sie entstanden sind.

Um der letzteren Frage näher zu treten, haben Preusse und Tiemann eine verdünnte Eiweisslösung, in frischem Zustande und nachdem dieselbe in Fäulniss übergegangen war, mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Von der Chamäleonlösung wurden abgegeben:

an 100 ccm	Sauerstoff
1. frischer Eiweisslösung am 17. Mai 1877 . . .	0,329 mg
2. derselben in Fäulniss übergegangenen Lösung am 29. Mai 1877	0,335 „
3. derselben gefaulten Lösung am 26. Juni 1877 .	0,409 „
4. derselben gefaulten Lösung am 13. Juli 1877 .	0,391 „

Das verdampfte Wasser wurde bei den obigen Versuchen sorgfältig durch reines, destillirtes Wasser ergänzt. Wie ersichtlich ist, reagiren die gefaulten Lösungen in der That etwas stärker, als die frische Lösung mit Kaliumpermanganat.

Einige von O. Schottler[1]) gemachte Beobachtungen scheinen mit diesem Ergebniss im Einklang zu stehen. Derselbe hat gefunden, das verunreinigte Trinkwässer nach längerem Stehen zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen mehr Kaliumpermanganat als im frischen Zustande bedürfen.

Wir haben als einen Vortheil der Chamäleonprobe wiederholt hervorgehoben, dass dabei auch die flüchtigen organischen Substanzen berücksichtigt werden. Von verschiedenen Seiten ist dagegen betont worden, dass flüchtige organische Verbindungen weder in reinen, noch in verunreinigten natürlichen Wässern in beachtenswerther Menge vorkommen.

Um zur Entscheidung auch dieser Frage beizutragen, haben Preusse und Tiemann mehrere natürliche Wässer der Destillation unterworfen. Wir benutzten dazu eine ca. 600 ccm fassende, mit Glastubus versehene Retorte, deren Hals unter einem stumpfen Winkel gebogen und an dem einen Ende ausgezogen war. Dieselbe wurde mit einem Kühler verbunden. Die beschriebene Einrichtung gestattet, das Wasser aus einer zunächst aufwärts gerichteten Retorte rasch zu destilliren, ohne dass dabei Antheile desselben überspritzen. Zum Versuche wurden stets 500 ccm filtrirtes Wasser angewandt. Eine erste Probe des zu untersuchenden Wassers wurde für sich allein, eine zweite nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 16 (1877), 360.

(1 : 5) und eine dritte nach Hinzufügen von 5 ccm Sodalösung (1 : 10) der Destillation unterworfen.

Wir ermittelten zunächst, wie viel Kaliumpermanganat von 100 ccm des betreffenden Wassers reducirt wird, und untersuchten dann in gleicher Weise die zu erst, zu zweit, zu dritt und zu viert übergegangenen 100 ccm des Destillates.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I. Pankewasser[1]).

100 ccm des Wassers reducirten 41,98 mg Kaliumpermanganat oder bedurften zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 10,62 mg Sauerstoff.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die	1.	100 ccm	d. Dest.	red.	5,05	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,28	mg	O	auf.
„	2.	„	„	„	2,59	„	„	„	„	0,65	„	„	„
„	3.	„	„	„	1,56	„	„	„	„	0,39	„	„	„
„	4.	„	„	„	1,06	„	„	„	„	0,27	„	„	„

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die	1.	100 ccm	d. Dest.	red.	4,51	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,14	mg	O	auf.
„	2.	„	„	„	2,73	„	„	„	„	0,69	„	„	„
„	3.	„	„	„	1,78	„	„	„	„	0,45	„	„	„
„	4.	„	„	„	1,61	„	„	„	„	0,40	„	„	„

c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die	1.	100 ccm	d. Dest.	red.	4,28	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,08	mg	O	auf.
„	2.	„	„	„	1,92	„	„	„	„	0,48	„	„	„
„	3.	„	„	„	1,07	„	„	„	„	0,27	„	„	„
„	4.	„	„	„	1,04	„	„	„	„	0,26	„	„	„

II. Spreewasser, am Kupfergraben in Berlin geschöpft.

100 ccm des Wassers reducirten 5,13 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 1,29 mg Sauerstoff.

---

[1]) Die Panke ist ein Bach, welcher den nordwestlichen Theil Berlins durchströmt und dabei stark verunreinigt wird.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 0,39 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,10 ccm O auf.

Die danach überdestillirenden 300 ccm wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,16 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,04 mg O auf.

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 1,20 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,30 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillates wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,43 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,11 mg O auf.

c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 0,60 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,15 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 cm des Destillates wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,30 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,07 mg O auf.

III. Brunnenwasser aus der Georgenstrasse.

100 ccm des Wassers reducirten 1,96 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Verbindungen 0,49 mg Sauerstoff.

In diesem Falle wurde nur das Destillat des neutralen Wassers untersucht.

Die zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillates reducirten 0,13 mg $KMnO_4$ oder nahmen 0,03 mg Sauerstoff auf.

Die danach übergehenden Antheile des Destillates übten auf Chamäleonlösung eine reducirende Wirkung nicht mehr aus.

Wir haben die Destillation in neutraler, saurer und alkalischer Lösung vorgenommen, um dem Einwande zu begegnen, dass die reducirende Einwirkung der Destillate ausschliesslich auf einem Gehalt derselben an salpetriger Säure oder Ammoniak beruhe.

In den untersuchten Fällen war ausserdem besonders festgestellt worden, dass Eisenoxydulverbindungen, Ammoniaksalze und salpetrige Säure entweder gar nicht oder in zu geringer Menge in den betreffenden Wässern vorhanden waren, um einen störenden Einfluss auf die Chamäleonprobe ausüben zu können.

Die obigen Zahlen zeigen mithin deutlich, dass man bei der Untersuchung der natürlichen Wässer auf organische Substanzen auch darin vorhandene flüchtige, organische Verbindungen zu berücksichtigen hat.

Das Auftreten flüchtiger, organischer Verbindungen in einem Wasser deutet nach unseren Erfahrungen darauf hin, dass dasselbe Zuflüsse aus Fäulnissherden erhalten hat, und das Constatiren flüchtiger, organischer Bestandtheile des Wassers ist von Bedeutung, wenn es sich um die Entscheidung der soeben berührten Frage handelt.

Die reducirende Einwirkung der organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat wird von manchen Analytikern auch auf folgendem Wege festgestellt:

Methode von Tidy[1]).

Man versetzt ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Wassers nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger, verdünnter Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalt und überlässt das Gemisch zwei resp. drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Das nach Ablauf obiger Zeiten unzersetzt gebliebene Kaliumpermanganat wird bestimmt, indem man Jodkalium in die Lösung bringt und das durch das überschüssige Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jod mit thioschwefelsaurem Natrium austitrirt. Wenn man von der Gesammtmenge des angewandten Kaliumpermanganats diejenige Menge dieses Salzes abzieht, welche dem in Freiheit gesetzten Jod entspricht, so ergiebt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers zersetzte Menge Kaliumpermanganat, woraus sich wiederum die auf die organischen Stoffe übertragene Sauerstoffmenge leicht berechnen lässt.

Die reducirende Einwirkung der organischen Bestandtheile der Wässer auf Kaliumpermanganat erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und unsicher; die gleiche Menge derselben organischen Verbindung wird bei dem obigen Verfahren in gleichen Zeiten bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reduciren, je nachdem die herrschende Zimmertemperatur höher oder niedriger ist. Die Bestimmung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Hinzufügen von Jodkaliumlösung und Austitriren des in Freiheit gesetzten Jods mit thioschwefelsaurem Natrium ist complicirt; das Verfahren wird dadurch mit einer Reihe von Fehlerquellen behaftet.

Aus den erörterten Gründen sind die Methoden von Kubel und Schulze dem Verfahren von Tidy entschieden vorzuziehen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1879, S. 66.

Da manche organische Verbindungen Kaliumpermanganat nur langsam und schwierig reduciren, hat man auch Versuche gemacht, dieses Reagens bei der Prüfung des Wassers auf organische Substanzen durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen.

Fleck[1]) hat zu dem Ende eine alkalische Silberlösung in Vorschlag gebracht.

Das Fleck'sche Verfahren ist in der zweiten Auflage dieses Werkes ausführlich beschrieben. Wir haben dasselbe in ausführlicherer Beschreibung nicht wieder aufgenommen, weil wir die von dem Verfasser hervorgehobenen, in der zweiten Auflage dieses Werkes erwähnten Vorzüge, leicht veränderliche organische Verbindungen besonders scharf anzuzeigen, bei später angestellten vergleichenden Versuchen nicht in ausreichendem Maasse bestätigt gefunden haben.

Methode von Fleck.

Ein bestimmtes Quantum des zu untersuchenden Wassers wird 10 Minuten lang mit einer überschüssigen, mit Natriumhydrat versetzten Lösung von Silbernitrat in thioschwefelsaurem Natrium gekocht, welche man zuvor auf eine $^1/_{20}$ normale Jodkaliumlösung gestellt hat. Mit Hülfe der letzteren bestimmt man nach beendigter Reaction die Menge des in Lösung gebliebenen Silbers. Aus dem Unterschiede zwischen der dabei gefundenen und der zum Versuche angewandten Silbermenge ergiebt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers reducirte Silbermenge, aus welcher die auf die organischen Stoffe übertragene Menge Sauerstoff sich leicht berechnen lässt. Die Endreaction bei dem Titriren der alkalischen Silberlösung mit der $^1/_{20}$ normalen Jodkaliumlösung wird durch Tüpfeln mit einer Lösung aus gleichen Theilen concentrirter Salzsäure, Kaliumbichromat- und Stärkelösung erkannt; sobald man den geringsten Ueberschuss von Jodkaliumlösung hinzugesetzt hat, zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden beim Tüpfeln zusammengebrachten Tropfen eine blaue Färbung.

Die bei diesem Verfahren in Anwendung kommenden titrirten Lösungen sind sehr veränderlich; die Endreaction wird dabei, wie bei allen Tüpfenanalysen, leicht überschritten, wodurch häufig Wiederholungen des Versuches nothwendig werden.

Um festzustellen, ob organische Substanzen im Allgemeinen besser durch Chamäleonlösung oder eine alkalische Silberlösung angezeigt werden, haben C. Preusse und Tiemann wässerige Auflösungen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen im Verhältniss von 1 : 100000 (1 mg in 100 ccm) bereitet und bestimmt, wie viel Sauerstoff unter den bei dem Kubel'schen und dem Fleck'schen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen auf 1 mg des betreffenden organischen Körpers übertragen wird. Wir

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 4, 364.

stellen in der folgenden Tabelle den gefundenen Werthen diejenigen Mengen Sauerstoff gegenüber, welche zur vollständigen Oxydation der angewandten organischen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser, resp. zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff erforderlich sein würden:

1 mg Substanz	Milligramme Sauerstoff		
	abgegeben von der		zur vollständigen Oxydation erforderlich
	Chamäleonlösung	alkalischen Silberlösung	
Weinsäure $C_4H_6O_6$	0,40	0,24	0,533
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	0,457	0,44	1,066
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	0,605	0,28	1,123
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	0,043	0,28	1,967
Phenol C_6H_6O	0,980	—	2,383
Schwefelsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4 + 8H_2O$	0,719	0,20	1,798
Salzsaures Dimethylamin C_2H_7N, HCl	0,228	0,00	1,472
Aethenyldiphenylamidin $C_{14}H_{14}N_2$	1,852	0,20	2,666
Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl	1,302	0,08	1,915
Asparagin $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$	0,112	0,00	0,96
Harnstoff CH_4N_2O	0,00	0,00	0,800
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0,023	0,00	0,810
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	0,217	0,12	2,015
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$	0,510	0,12	1,812

Wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, wirkt die gleiche Menge derselben organischen Substanz im Allgemeinen stärker reducirend auf die Kaliumpermanganatlösung, als auf die

alkalische Silberlösung ein und ist daher durch das erstere Reagens besser als durch das letztere nachzuweisen.

Fleck hat als weiteren Vortheil seiner Methode hervorgehoben, dass durch dieselbe auch flüchtige organische Verbindungen deutlich angezeigt werden. Um nach dieser Richtung ebenfalls das Fleck'sche Verfahren mit dem von Kubel angegebenen zu vergleichen, haben wir mittelst beider Methoden ein bei gewöhnlicher Temperatur mit Leuchtgas gesättigtes Wasser untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten. Es wurden an 100 ccm des betreffenden Wassers abgegeben:

	von der Chamäleonlösung	von der alkalischen Silberlösung
Sauerstoff . . .	1,25 mg	1,12 mg.

Die Chamäleonlösung zeigt mithin noch etwas schärfer als die alkalische Silberlösung die Verunreinigung des Wassers mit Leuchtgas an.

Aus den im Vorstehenden erörterten Gründen ziehen wir die Verfahren von Kubel und von Schulze der Fleck'schen Methode entschieden vor.

2) Oxydation des Kohlenstoffs der nicht oder schwer flüchtigen organischen Bestandtheile des Wassers zu Kohlensäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Das auf diese Reaction begründete Verfahren von Wolff-Degener-Herzfeld liefert, wie bereits A. Herzfeld[1]) dargethan hat, ziemlich unabhängig von der chemischen Natur der demselben unterworfenen organischen Verbindungen, nahezu theoretische Ausbeuten an Kohlensäure und dem entsprechend richtige Resultate, wenn man das Erhitzen genügend lange fortsetzt und den von vorhandenen Chloriden ausgeübten störenden Einfluss durch eingeschaltetes metallisches Antimon beseitigt.

Abgesehen davon, dass eine sehr lange Versuchsdauer das Verfahren unhandlich macht, hat vielstündiges starkes Erhitzen ein rasches Abnutzen der bei dem Verfahren in Anwendung kommenden Absorptionsapparate zur Folge und führt dadurch zu Unzuträglichkeiten. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man die im vorigen Capitel von uns vorgeschriebenen Bedingungen inne-

---

[1]) loc. cit.

hält. Unter denselben werden immer über 90 Proc. des Kohlenstoffs von Verbindungen wie Rohrzucker, Traubenzucker, Weinsäure und den meisten in Wasser löslichen aromatischen Körpern, z. B. Phenol, in Kohlensäure umgewandelt, und nur die gesättigten einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe, sowie auffallender Weise manche Amidoderivate derselben geben wesentlich zu niedrige Resultate. Diese Substanzen ausgenommen, gestattet das Verfahren von Wolff-Degener-Herzfeld unter leicht innezuhaltenden Bedingungen eine annähernd richtige Bestimmung des Kohlenstoffs der in neutraler Lösung nicht flüchtigen organischen Bestandtheile eines Wassers.

Es war von Interesse, in weiterem Umfange zu prüfen, als das schon A. Herzfeld[1]) gethan hat, ob die Resultate der obigen Methode durch die in verunreinigten Wässern gewöhnlich befindlichen, flüchtigen Mineralsäuren, Salzsäure und Salpetersäure, nicht beeinflusst werden. Wir haben zu dem Ende eine Anzahl von Versuchen mit Lösungen verschiedener organischer Verbindungen angestellt, welche in 100000 Theilen 10 Theile der betreffenden organischen Verbindung und entweder 10 Theile Kochsalz oder 10 Theile Kaliumnitrat oder endlich 10 Theile Kochsalz und 10 Theile Kaliumnitrat enthielten. Bei Verarbeitung von je 1 Liter dieser Lösungen, entsprechend 100 mg organischer Substanz, 100 mg Kochsalz u. s. f., haben wir die umstehenden Resultate erhalten.

Die umstehenden Zahlen bestätigen die von uns bezüglich der Genauigkeit des Verfahrens von Wolff-Degener-Herzfeld gemachten Angaben und zeigen gleichzeitig, dass dabei Chloride und Nitrate nicht störend wirken.

Da verschiedene organische Verbindungen wechselnde Mengen von Kohlenstoff enthalten, so gestatten die Resultate des Verfahrens keinen bestimmten, sondern nur einen allgemeineren Rückschluss auf die Menge der in dem untersuchten Wasser vorhandenen organischen Substanzen.

Um den Werth der Methode von Wolff-Degener-Herzfeld noch weiter zu beleuchten, wollen wir versuchen, diesen allgemeineren Rückschluss thunlichst zu begrenzen, und damit alsdann die bereits erläuterte Tragweite des allgemeinen Schlusses vergleichen, welchen man aus dem Ergebniss der Chamäleonprobe auf die vorhandene Menge organischer Substanzen ziehen kann.

Von den stark mit Sauerstoff beladenen, also nahezu mineralisirten organischen Körpern enthalten z. B. Ameisensäure 28,26,

[1]) loc. cit.

100 mg Substanz von:	sollten liefern Milligramme Kohlensäure	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kochsalz Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kaliumnitrat Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kochsalz und 100 mg Kaliumnitrat Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge
Traubenzucker	146,7	135	92,02	134	91,34	135	92,02
Rohrzucker	154,4	—	—	—	—	145	93,91
Invertirter Rohrzucker	154,4	—	—	—	—	147	95,2
Phenol	280,9	256	91,14	254	90,42	253,5	90,24
Benzoësäure	252,5	203,8	80,71	242	95,84*)	227,5	90,09*)
Weinsäure	117,3	106	90,37	117,3	95,9	111,5	95,05
Buttersaures Natrium	160	86	53,75	80,0	50,00	81,0	50,62
Leucin	201,5	102	50,62	94	46,65	98,5	48,8

*) Die Oxydation wurde in diesen Fällen so geleitet, dass die Flüssigkeit im Oxydationskolben nur etwa 10 Minuten auf 50^0, während 35 Minuten auf 90^0 und während der letzten 15 Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass die Ausbeute an Kohlensäure sich durch stärkeres Erhitzen etwas steigern lässt, was aber, wie schon oben bemerkt, in anderer Beziehung zu Unzuträglichkeiten führt.

wasserfreie Oxalsäure 26,66 und Harnstoff 20 Proc. Kohlenstoff. Die sehr kohlenstoffreichen organischen Verbindungen sind in Wasser meist unlöslich. Es erscheint daher die Annahme berechtigt, dass der Kohlenstoffgehalt der in die natürlichen Wässer übergehenden organischen Substanzen nur zwischen circa 30 und circa 80 Proc. schwanke, und dass demnach einem Theile gefundenen organischen Kohlenstoffs höchstens 3,3 Theile und mindestens 1,2 Theile organischer Substanz entsprechen.

Man braucht nur einen Blick auf die Seite 278 abgedruckte Tabelle zu werfen, um einzusehen, dass die Mengen organischer Substanzen, welche einem Theile Kaliumpermanganat entsprechen, zwischen viel weiteren Grenzen schwanken. Aus den daselbst angeführten Beispielen ist z. B. ersichtlich, dass ein Theil Kaliumpermanganat in einem Falle 3,43 Theile organische Substanz (Benzoësäure) und in einem anderen Falle 0,14 Theile organischer Substanz (Phenol) angezeigt hat.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld über die absolute Menge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe, soweit dieselben in neutraler Lösung nicht flüchtig sind, besseren Aufschluss giebt, als die Chamäleonprobe.

Wir haben bereits erläutert, dass die starke Oxydirbarkeit eines Wassers sowohl durch grössere Mengen schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen, als auch durch kleinere Mengen leicht zersetzlicher, organischer Substanzen veranlasst sein kann. Die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld gestattet zu entscheiden, ob der eine oder andere Fall zutrifft.

Wir wollen versuchen, dies an einigen Beispielen zu erläutern.

1. 100 000 Theile Wasser Nr. XL ergaben 2,37 Theile organischen Kohlenstoff und reducirten 2,62 Theile Kaliumpermanganat.
2. 100 000 Theile Wasser Nr. XLI ergaben 0,68 Theile organischen Kohlenstoff und reducirten 1,7 Theile Kaliumpermanganat.

Bei dem zuerst angeführten Beispiele wird sowohl durch das Ergebniss der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs, als auch durch den Ausfall der Chamäleonprobe eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers (Nr. XL) mit organischen Substanzen angezeigt.

Bei dem zu zweit mitgetheilten Beispiele hat die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in dem Wasser (Nr. XLI) ein auffallendes Resultat nicht geliefert, während dasselbe Wasser durch

die Chamäleonprobe als ein verhältnissmässig stark oxydirbares gekennzeichnet wird.

Die in dem Wasser Nr. XLI in weit geringerer Menge als in dem Wasser Nr. XL vorkommenden organischen Substanzen müssen demnach relativ leicht zersetzlich sein.

3) Nachweis der stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers durch Abspaltung von Ammoniak aus denselben mittelst einer alkalischen Kaliummanganatlösung.

Die bisher erörterten Methoden zeigen die Anwesenheit von organischen Substanzen im Wasser entweder im Allgemeinen durch ihre Oxydirbarkeit, oder durch die Bestimmung ihres Kohlenstoffgehaltes als Kohlensäure an. Das weiter oben beschriebene Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith, welches auf die in der Ueberschrift dieses Abschnittes erwähnte Reaction begründet ist, ergänzt die auf den allgemeinen Nachweis organischer Stoffe abzielenden Methoden, indem es die Frage zu entscheiden gestattet, ob sich stickstoffhaltige Verbindungen unter den organischen Substanzen des Wassers befinden.

Das Verfahren ist einfach und leicht auszuführen; es giebt gleichmässige Resultate, wenn man streng die dabei vorgeschriebenen Bedingungen inne hält. Da vor dem Zusatz der Kaliummanganatlösung ein Theil des zu prüfenden Wassers überdestillirt werden muss, so können kleine Antheile sehr flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen sich der Reaction entziehen.

Es ist nicht ganz leicht, eine von Ammoniak völlig freie Kaliummanganatlösung zu bereiten, ein Umstand, welcher zuweilen zu einer beachtenswerthen Fehlerquelle der obigen Methode wird und Controlversuche mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser nothwendig macht.

Preusse und Tiemann[1]) haben mittelst dieses Verfahrens die im Verhältniss von 1 : 100 000 hergestellten Lösungen einer Anzahl stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen geprüft. Wir stellen in der folgenden Uebersicht den damals gefundenen Ammoniakmengen diejenigen gegenüber, welche man finden müsste, wenn der gesammte Stickstoff der betreffenden Verbindungen in der Form von Ammoniak austräte:

---

[1]) loc. cit.

Aus 1 mg der nachstehenden organischen Verbindungen	sollten entwickelt werden Milligramme Ammoniak	sind entwickelt worden Milligramme Ammoniak	= Procente der theoretischen Menge
Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4 + 8H_2O$	0,08	0,04	50,00
Salzsaures Aethylamin C_2H_7N, HCl	0,21	0,08	38,09
Salzsaures Dimethylamin C_2H_7N, HCl	0,26	0,08	30,77
Aethenyldiphenylamidin $C_{14}H_{14}N_2$	0,16	0,12	75,00
Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl	0,13	0,08	61,54
Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$	0,13	0,12	92,31
Harnstoff CH_4N_2O	0,60	0,57	95,00
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0,43	0,20	46,51
Leucin $C_6H_{13}NO_3$	0,13	0,13	100,00
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$	0,11	0,09	81,82

Wie aus der vorstehenden Tabelle erhellt, wird durchaus nicht immer die Gesammtmenge des in den betreffenden organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoffs in der Form von Ammoniak entwickelt; es ist jedoch bemerkenswerth, dass dies bei einigen Körpern, wie Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin, welche häufig als Zersetzungsproducte von Proteïnsubstanzen auftreten, ziemlich vollständig geschieht.

Eine möglichst vollständige Entwickelung des Stickstoffs der im Wasser vorhandenen organischen Verbindungen in der Form von Ammoniak ist natürlich nur insofern von Interesse, als dadurch ein deutlicherer Nachweis der stickstoffhaltigen organischen Bestandtheile des Wassers ermöglicht wird.

Da der Stickstoffgehalt der stickstoffhaltigen organischen Stoffe innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt, gestatten die Resultate der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith keinen Rückschluss auf die im Wasser vorhandene absolute Menge stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, und die bei vergleichenden Untersuchun-

gen verschiedener Wässer mittelst dieses Verfahrens gefundenen Ammoniakmengen werden sich nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten stickstoffhaltigen organischen Körper verhalten, wenn in den verschiedenen Wässern gleichartige Gemische organischer Substanzen zugegen sind.

4) Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den organischen Bestandtheilen des von Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure befreiten Abdampfrückstandes des Wassers nach Methoden der Elementar- und Gasanalyse.

Den durch die vorstehende Ueberschrift bezeichneten Weg haben nach dem Vorgange von Frankland und Armstrong zumal die englischen Chemiker eingeschlagen, um Aufschluss über die Menge der im Wasser vorhandenen organischen und stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu erhalten.

Methode von Frankland und Armstrong[1]).

Nach dem von diesen Autoren angegebenen Verfahren wird eine abgemessene Quantität des zu untersuchenden Wassers (0,5 bis 1 Liter) zur Zerstörung der darin vorhandenen Carbonate, Nitrate und Nitrite mit etwa 30 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure und einigen Tropfen einer Lösung von Eisenchlorid einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man fügt eine kleine Menge Natriumsulfit hinzu, um etwa erzeugte freie Schwefelsäure zu binden, und verdampft danach die Flüssigkeit unter sorgfältiger Abhaltung des in der Luft vorhandenen Staubes zur Trockne. Man mischt den Rückstand mit gepulvertem Kupferoxyd, bringt die Mischung in eine Verbrennungsröhre, beschickt dieselbe ausserdem mit granulirtem Kupferoxyd und Kupferdrehspänen, pumpt die Röhre mit Hülfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe luftleer und bewirkt die Verbrennung der vorhandenen organischen Substanzen in gewöhnlicher Weise. Die gasförmigen Verbrennungsproducte (Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff und in seltenen Fällen auch Kohlenoxyd) werden mittelst der Luftpumpe in ein Eudiometer übergeführt. In dem Gasgemisch bestimmt man die Bestandtheile nach gasvolumetrischen Methoden und berechnet aus den gefundenen Mengen von Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der in der untersuchten Wasserprobe anwesenden nicht flüchtigen organischen Stoffe, indem man im letzteren Falle den Stickstoff des in dem Wasser vorhandenen fertig gebildeten Ammoniaks in Abzug bringt.

Die Methode ist in Sutton's Volumetric Analysis ausführlich beschrieben. Sie erfordert grosse Sorgfalt bei der Ausführung und bedingt einen beträchtlichen Zeitaufwand. Man bedarf dazu eines

[1]) Journ. chem. Soc. 6, 77. Zeitschrift f. analyt. Chem. 8, 488.

etwas complicirten, leicht zerbrechlichen Apparates, dessen Beschaffung erhebliche Unkosten veranlasst. Die Methode giebt bei wiederholten Versuchen scharf übereinstimmende Resultate, wenn man die dabei vorgeschriebenen Bedingungen genau innehält.

Wie ersichtlich, berücksichtigen die Autoren dieses Verfahrens die in Wasser vorhandenen, in saurer Lösung flüchtigen organischen Substanzen nicht; auch sehen sie von den Zersetzungen ab, welche die nicht flüchtigen organischen Körper unter der Einwirkung der schwefligen Säure und des gebildeten Eisenchlorürs bei dem Eindampfen des Wassers erleiden können.

Was die aus den Ergebnissen dieser Methode zu ziehenden Schlüsse anlangt, so sind es, soweit dabei der organische Kohlenstoff in Betracht kommt, genau dieselben, welche wir im vorigen Abschnitt bei Besprechung der Methode von Wolff-Degener-Herzfeld bereits ausführlich erörtert haben. Allerdings gestattet das Verfahren von Frankland und Armstrong im Allgemeinen eine noch etwas genauere Bestimmung des Kohlenstoffs der in saurer Lösung nicht flüchtigen organischen Substanzen als die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld, welche, wie erläutert, gewöhnlich etwas zu niedrige Resultate giebt. Nach unserer Ansicht vermögen jedoch die geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden keinen Einfluss auf das Urtheil über die Beschaffenheit eines nach dem einen oder anderen Verfahren untersuchten Wassers auszuüben. Aus den angeführten Gründen ziehen wir die handlichere, mit einfacheren, leicht zu beschaffenden Hülfsmitteln und in kürzerer Zeit ausführbare Methode von Wolff-Degener-Herzfeld dem Verfahren von Frankland und Armstrong entschieden vor.

Was die nach Frankland und Armstrong ermittelte Menge organischen Stickstoffs anbetrifft, so ist dieselbe, eine sorgfältige Ausführung der Methode vorausgesetzt, zwar genau, allein bei dem innerhalb weiter Grenzen schwankenden Gehalt verschiedener stickstoffhaltiger organischer Verbindungen an Stickstoff sind aus den gefundenen Mengen organischen Stickstoffs immer nur sehr allgemeine und keineswegs bestimmte oder näher zu begrenzende Rückschlüsse auf die Menge der vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanz zu ziehen. Da sich eine genaue Bestimmung des Stickstoffs in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Abdampfrückstandes auch nach Dittmar und Robinson, und zwar mit etwas einfacheren Hülfsmitteln erzielen lässt, haben wir von einer eingehenden Beschreibung der Methode von Frankland und Armstrong Abstand genommen.

Methode von Dittmar und Robinson[1]).

Die genannten Autoren führen die Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs der vorhandenen organischen Stoffe in dem von Nitraten, Nitriten und Carbonaten befreiten Abdampfungsrückstande des Wassers gesondert aus. Sie sind damit auf Vorschläge zurückgekommen, welche früher F. Schulze[2]) und F. Bellamy[3]) in Betreff der Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser gemacht haben.

a) Für die Zwecke der Kohlenstoffbestimmung wird die mit schwefliger Säure versetzte Wasserprobe in einer schief stehenden Flasche rasch bis auf ein geringes Volum eingekocht. Man verjagt die Reste des Wassers durch Eindampfen in einer Glasschale und unterwirft den Rückstand der Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Die Absorption der entwickelten, von beigemengtem Wasser befreiten Kohlensäure geschieht in einem kleinen, mit Natronkalk beschickten Röhrchen. Aus der Gewichtszunahme desselben ergiebt sich die Menge der gebildeten Kohlensäure.

Die obige Kohlenstoffbestimmung ist entschieden unbequemer als die Bestimmung der organischen Kohlenstoffe nach Wolff-Degener-Herzfeld; wir haben daher diesen Theil des Verfahrens von Dittmar und Robinson nicht aufgenommen.

b) Was nun die Bestimmung des Stickstoffs in den stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers anlangt, so haben wir mehrfach erläutert, dass sich aus dem genauesten Ergebniss derselben nur ein ganz allgemeiner, wenig sicherer Rückschluss auf die Menge der im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen ziehen lässt.

Bei der Trinkwasseranalyse dürfte es daher meist genügen, diese Körper mittelst des Verfahrens von Wanklyn, Chapman und Smith nachzuweisen.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn bestimmte, stickstoffhaltige organische Verbindungen in irgend ein Wasser übergehen, was bei den Abwässern mancher Fabriken zutrifft.

In einem solchen Falle kann die Bestimmung des Stickstoffs der in dem Abdampfrückstande des betreffenden Wassers befindlichen stickstoffhaltigen, organischen Stoffe erhebliches Interesse bieten.

---

[1]) Chem. News 1877, 36, 26.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 494.

[3]) Ibid. 8, 495.

Dieselbe lässt sich nach Dittmar und Robinson unschwer in kürzerer Zeit und mit etwas einfacheren Hülfsmitteln als nach Frankland und Armstrong ausführen. Wir haben daher den auf die Bestimmung des organischen Stickstoffs bezüglichen Theil des Verfahrens von Dittmar und Robinson ausführlich beschrieben.

Die genannten Autoren entfernen aus dem zu untersuchenden Wasser zunächst das fertig gebildete Ammoniak; im Uebrigen stimmt der von ihnen bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs eingeschlagene Weg, soweit es sich um die Vorbereitung des Abdampfrückstandes handelt, mit der erprobten Methode von Frankland und Armstrong überein und fällt, soweit die eigentliche Stickstoffbestimmung in Betracht kommt, mit dem seit langer Zeit bewährten Verfahren von Varrentrapp und Will zusammen.

Die Methode giebt genaue Resultate, wenn man sorgfältig die dabei vorgeschriebenen Bedingungen innehält.

5) Bestimmung des Gesammtstickstoffs der in Schmutzwässern enthaltenen organischen, stickstoffhaltigen Substanzen und des Ammoniaks, nach Kjeldahl's Methode.

Nicht alle organischen, stickstoffhaltigen Körper spalten bei dem Kjeldahl'schen Oxydationsprocesse sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak ab. Nach Dafert[1]) erschliesst das Verfahren den Stickstoffgehalt vollkommen nur der Amidoverbindungen, der Chinolin-, Pyridin- und wahrscheinlich auch der Indolabkömmlinge, der Alkaloide, Bitterstoffe und Eiweisssubstanzen. Dagegen geben die meisten Nitroverbindungen, Azo-, Diazo-, Amidoazo-, Hydrazo- und Cyanverbindungen zu geringe Werthe, Substanzen, die übrigens für Abwässeruntersuchungen seltener in Frage kommen dürften. Bei Gegenwart organischer Substanzen wird auch die Salpetersäure gleichzeitig vorhandener Nitrate mehr oder weniger vollkommen in Ammoniak übergeführt.

Für die vollständige Zerstörung mancher organischer Körper genügt schon ein mehrstündiges Kochen mit englischer Schwefelsäure. Bei schwerer zugänglichen Substanzen empfiehlt Kjeldahl zur Abkürzung des Verfahrens einen Zusatz von Kaliumpermanganat oder auch von rauchender Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd.

Um die Anwendbarkeit der Methode möglichst allgemein zu gestalten, sind zahlreiche Abänderungen des ursprünglichen Ver-

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie 27 (1888), 224.

fahrens in Vorschlag gebracht worden. Heffter, Hollrung und Morgen[1]) erhitzen mit einem Gemisch von englischer und rauchender Schwefelsäure (4 + 1) und Phosphorpentoxyd; zum Schluss setzen sie noch etwas Kaliumpermanganat hinzu. Kreusler[2]) verwendet zur Oxydation ein Säuregemisch, das in 1 Liter Schwefelsäure 200 g Phosphorpentoxyd enthält. Wilfahrt[3]) beobachtete, dass die Zerstörung der organischen Substanzen durch die Gegenwart von Metalloxyden, wie Quecksilber-, Kupfer-, Eisenoxyd u. a., deren Wirkung er als eine Sauerstoff übertragende auffasst, besonders gefördert wird. Am meisten wird der Process gekürzt durch die gleichzeitige Anwendung von Kupferoxyd und Platinchlorid nach Ulsch[4]), wahrscheinlich in Folge elektrochemischer Vorgänge. Die Verwendung von zu viel Platin führt aber, wie bereits an anderer Stelle erörtert wurde, zu Verlusten an Stickstoff. In neuerer Zeit empfiehlt Gunning[5]) für die Oxydation der organischen Substanzen ein Gemenge, welches durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Kaliumsulfat mit 2 Theilen Schwefelsäure erhalten wird. Auch für die quantitative Umwandlung des Salpetersäurestickstoffs in Ammoniak sind verschiedene Vorschläge, so von Asbóth[6]), Jodlbauer[7]) u. A. gemacht worden, auf die hier nicht näher einzugehen ist.

Proskauer und Zülzer[8]) haben die wichtigeren Modificationen der Kjeldahl'schen Methode auf Leistungsfähigkeit und Versuchsdauer an jauchigen Flüssigkeiten geprüft und gefunden, dass sie hinsichtlich der Genauigkeit der Resultate einander gleichwerthig seien, die Versuchszeit aber bei Anwendung eines Säuregemisches von concentrirter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd unter Zusatz von Quecksilber, oder Kupferoxyd und Platinchlorid am meisten abgekürzt werde, so dass der Process durchschnittlich in ein bis zwei Stunden beendigt sei. Wir bevorzugen die letztere, von Ulsch[9]) gegebene Modification als die einfachere, weil die Verwendung von

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 23, 553.
[2]) Zeitschrift für analytische Chemie 24, 453.
[3]) Zeitschrift für analytische Chemie 24, 455.
[4]) Zeitschrift für analytische Chemie 25, 579.
[5]) Zeitschrift für analytische Chemie 28, 189.
[6]) Zeitschrift für analytische Chemie 25, 575.
[7]) Zeitschrift für analytische Chemie 26, 92.
[8]) Zeitschrift für Hygiene 7 (1889), 216.
[9]) loc. cit. Die auf die verschiedenen und zahlreichen Modificationen der Kjeldahl' schen Methode bezügliche Litteratur findet man in den letzten zehn Jahrgängen der Zeitschrift für analytische Chemie ausführlich mitgetheilt.

Quecksilber die nachträgliche Einführung von Kaliumsulfid zum Ausfällen des Quecksilbers bezw. zur Zerlegung von Mercurammoniumverbindungen nothwendig macht.

Nach den Erfahrungen von Proskauer und Zülzer[1]) versagt die Kjeldahl'sche Methode bei der Untersuchung von Schmutzwässern auch nicht bei Gegenwart von Salpeter, wenn dessen Gehalt 50 Theile in 100 000 Theilen Wasser nicht überschreitet und die Salpetersäure vor dem Eindampfen der Wässer durch eine lebhafte Wasserstoffentwickelung zu Ammoniak reducirt worden ist. Nach unserem Ermessen ist aber die quantitative Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in sehr verdünnten Lösungen, zumal wenn diese stark ins Schäumen gerathen, mit Unsicherheiten verbunden, so dass wir bei dem von uns beschriebenen Verfahren für den Fall, dass salpeterhaltige Schmutzwässer zur Untersuchung gelangen, die Entfernung der Salpetersäure mittelst schwefliger Säure vorgesehen haben. Auch ist es für die Beurtheilung der Grösse der Verunreinigung von Wässern mit stickstoffhaltigen, organischen Stoffen, der Wirksamkeit von Klärungsanlagen etc. wohl in der Regel wichtiger, den Stickstoffgehalt der Nitrate einerseits und den Stickstoffgehalt der organischen Substanzen und des Ammoniaks andererseits getrennt zu kennen, als gemeinsam.

Die Anwendung der Kjeldahl'schen Methode wird sich zumal dann empfehlen, wenn eine Reihe von Wasserproben zur Untersuchung gelangen sollen, wobei man sich mit Vortheil der von Kreusler u. A. construirten Digestionsöfen für Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmungen zur gleichzeitigen Ausführung von sechs und mehr Versuchen bedienen kann.

XXVI. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Diese Bestimmung wird entweder auf gasvolumetrischem oder titrimetrischem Wege ausgeführt. Man wird den ersteren in der Regel nur dann einschlagen, wenn gleichzeitig auch auf die Bestimmung anderer, im Wasser vorhandener Gase (Stickstoff, Sumpfgas) Rücksicht genommen werden soll.

Die in der letzten Auflage dieses Werkes beschriebenen Methoden von Preusse und Tiemann und von Schützenberger und Risler[2]) haben wir mit geringen Abänderungen in die neue

---

[1]) loc. cit.

[2]) Diese beiden Methoden entstammen einer in den Berichten der deutsch. chem. Ges. 12, 1768, publicirten Abhandlung von Preusse und Tiemann.

Auflage herübergenommen, dagegen aus weiter unten erläuterten Gründen an Stelle des oxydimetrischen Verfahrens von Mohr[1]) die gleichfalls titrimetrische Methode von W. Winkler[2]) acceptirt. Von einer ausführlicheren Beschreibung einiger anderer, vorzugsweise gasvolumetrischer, neuerer Methoden mussten wir im Hinblick auf Zweck und Umfang des Buches absehen und uns darauf beschränken, die wichtigeren derselben unter den diesem Capitel angefügten „Bemerkungen" kurz zu erwähnen.

1. Gasvolumetrische Methode.

Nach Preusse und Tiemann.

Will man den gelösten Sauerstoff in einem Wasser gasvolumetrisch bestimmen, so müssen zunächst die gelösten Gase abgetrennt werden. Man bewerkstelligt dies dadurch, dass man entweder die gelösten Gase in ein über dem zu untersuchenden Wasser hergestelltes Vacuum strömen lässt, oder dass man die Gase durch Erhitzen austreibt und über Quecksilber, resp. siedendem Wasser aufsammelt, oder aber, dass man sich zu dem genannten Zwecke der vereinigten Wirkung höherer Temperatur und eines Vacuums bedient[3]). Der Sauerstoffgehalt der auf dem einen oder anderen Wege isolirten Gase wird nach Ueberführung derselben in ein Eudiometer auf die später erläuterte Weise festgestellt.

Die gasvolumetrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ist mehrfach nach einem von E. Reichardt[4]) angegebenen Verfahren ausgeführt worden. Der genannte Autor isolirt aus dem zu untersuchenden Wasser gleichzeitig die gelöste Luft (Sauerstoff und Stickstoff) und die darin befindliche freie und halbgebundene Kohlensäure. Es ist nach unseren Erfahrungen äusserst schwierig, in das Gasgemisch die vorhandene freie und halbgebundene Kohlensäure vollständig überzuführen, und nicht ganz leicht, einem Gemisch von Luft und Kohlensäure die letzten Spuren von Kohlensäure zu entziehen. Wir ziehen es daher vor, überhaupt zu vermeiden, dass Kohlensäure sich dem aus dem siedenden Wasser

---

[1]) Mohr, Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethoden, 6. Aufl., Braunschweig 1886.

[2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 21, 2843; 22, 1764.

[3]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 18. Herbert Mc Leod, Zeitschr. für analyt. Chemie 1870, S. 364 und Journ. of the chem. soc. 7, 307 und Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 2, 198.

[4]) Zeitschrift für analytische Chemie 11 (1872), 271.

entbundenen Gasgemisch beimengt, indem wir die Gase nicht über ausgekochtem, heissem Wasser, sondern über heisser, verdünnter Natronlauge auffangen. Durch längeres Sieden wird die absorbirte Luft aus verdünnter Natronlauge vollkommener als aus Wasser ausgetrieben; auch diesen Vortheil hat die verdünnte Natronlauge als Sperrflüssigkeit vor Wasser voraus.

Der von E. Reichardt angewandte Apparat schliesst nicht genügend aus, dass Sauerstoff und Stickstoff von aussen durch Vermittelung des mit Luft in Berührung kommenden, in der einen Vorlage befindlichen, ausgekochten Wassers in das Gefäss gelangen, in welchem die aus dem der Untersuchung unterworfenen Wasser ausgetriebenen Gase sich ansammeln, und hat ausserdem den Nachtheil, dass die letzten Reste der betreffenden Gase nur schwierig in ein Eudiometer überzuführen sind.

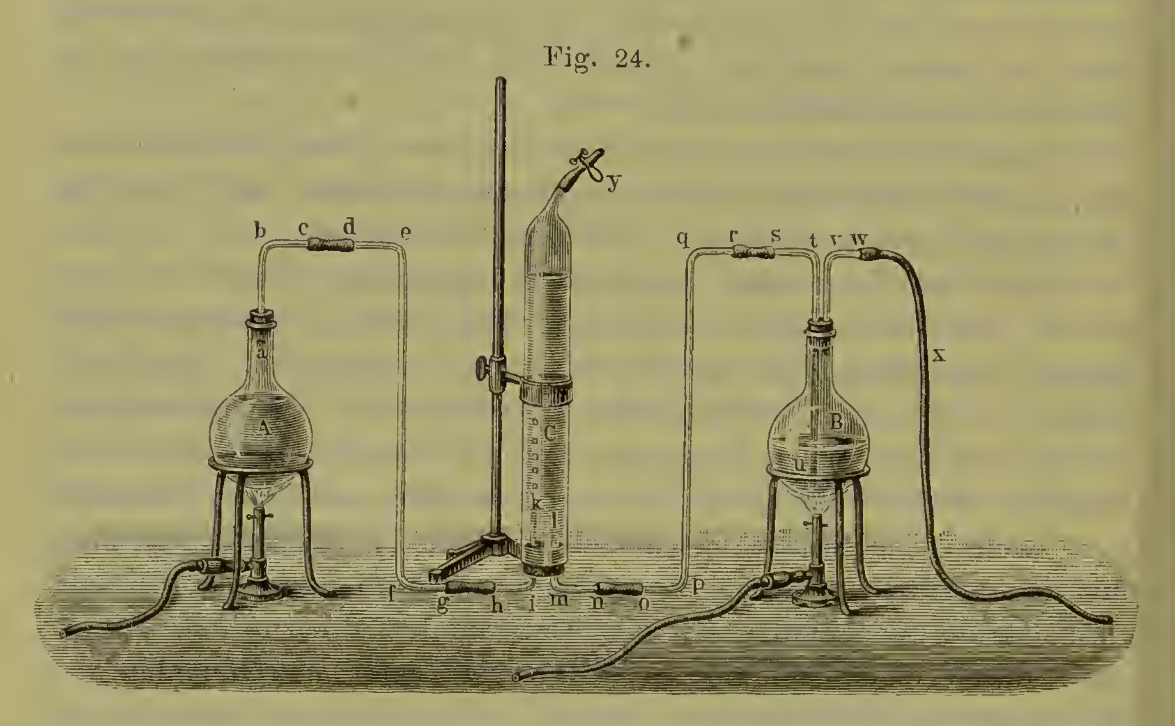
Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man sich zum Austreiben der Gase des folgenden Apparates bedient und dabei die im Nachstehenden erläuterten Bedingungen innehält.

Zwei auf Dreifüssen stehende Kochflaschen A und B, von denen eine jede ungefähr ein Liter Wasser fasst, sind durch ein System von Röhren mit dem Gassammler C verbunden. Die Kochflasche A ist durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, die bei b rechtwinklig gebogene Glasröhre abc steckt. Ein Kautschukschlauch stellt die Verbindung derselben mit der zweimal rechtwinklig gebogenen Röhre $defg$ her, welche ihrerseits die Verbindung mit dem Gassammler C vermittelt. Dieser wird durch eine Klemme gehalten, hat einen Durchmesser von 35 mm, ist ca. 300 mm hoch und am oberen Ende zu einer kurzen, engen, gelinde gebogenen Röhre ausgezogen, welche durch den mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch y verschlossen werden kann. Ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen verschliesst die untere Oeffnung des Gassammlers. In der einen Durchbohrung steckt die bei i rechtwinklig gebogene Röhre hik, welche ca. 80 mm in den Gassammler hineinragt und bei h mit der Röhre $defg$ verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung befindet sich die bei m rechtwinklig gebogene Röhre lmn, welche nur wenig über die obere Fläche des Kautschukstopfens emporragt. Die damit verbundene, zweimal rechtwinklig gebogene Röhre $opqr$ vermittelt die Communication der Flüssigkeiten in dem Gassammler C und in der Kochflasche B. Die letztere trägt einen zweimal durchbohrten Kautschukstopfen. Das durch die eine Durchbohrung gesteckte, rechtwinklig gebogene Rohr stu endigt circa 10 mm über dem

Boden der Kochflasche und ist bei *s* mit der Röhre *opqr* verbunden. Das in der zweiten Durchbohrung befindliche Rohr *vw* braucht nicht über die untere Fläche des Stopfens hinauszuragen. Man verbindet damit bei *w* einen dünnen Kautschukschlauch *x* von circa 1 m Länge, welchen man zweckmässig mit einem gläsernen Mundstück versieht. Ein Quetschhahn ist bereit zu halten, um damit nach Belieben das Kautschukröhrchen zwischen *c* und *d* schliessen zu können.

Es ist besonders auch desshalb praktisch, den Gassammler *C* unten mit einem Kautschukstopfen zu verschliessen, weil bei dieser Anordnung jede Undichtigkeit des Apparates sich durch eintretende

Fig. 24.



Luftblasen zu erkennen giebt, welche nicht übersehen werden können, da sie in der hohen heissen Flüssigkeitssäule aufsteigen.

Soll der so hergerichtete Apparat zu einem Versuch vorbereitet werden, so füllt man den Kolben *B* bis über die Hälfte mit verdünnter, circa 5procentiger, wenn möglich kurz vorher ausgekochter Natronlauge, entfernt die Kochflasche *A*, indem man die Kautschukverbindung bei *c* von dem Rohre *abc* abstreift, und treibt durch Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* die verdünnte Natronlauge aus der Kochflasche *B* in den Gassammler *C* und die damit in Verbindung stehenden Röhren über, bis die Luft daraus vollständig verdrängt ist, worauf man die Kautschukröhrchen bei *y* und *d* durch angelegte Quetschhähne verschliesst. Man füllt hierauf die Kochflasche *A* bis zum Rande mit destillirtem Wasser, setzt den Stopfen auf, wobei Wasser in das Ableitungsrohr *abc*

tritt, und stellt die Verbindung zwischen der Kochflasche *A* und dem Gassammler *C* her, indem man das freie Ende des bei *d* befindlichen Kautschukschlauches über *bc* streift und den Quetschhahn abnimmt.

Die Flüssigkeit im Kolben *B* wird nunmehr zu gelindem, die in der Kochflasche *A* zu etwas stärkerem Sieden erhitzt. Die absorbirte Luft wird dadurch ausgetrieben; die in dem Wasser der Kochflasche *A*, sowie die in der verdünnten Natronlauge des Gassammlers *C* noch gelösten Gase sammeln sich in dem oberen Theile von *C* an, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Lüftung des bei *y* aufgesetzten Quetschhahns und Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch *x* entfernt. Sobald eine Ansammlung von bei gelindem Abkühlen beständig bleibenden Gasen nicht mehr stattfindet, hört man auf, die Kochflasche *A* zu erhitzen, setzt zwischen *c* und *d* den Quetschhahn auf, löst die Verbindung mit der Kochflasche *A* und entleert dieselbe. Die in dem Gassammler *C*, sowie die im Kolben *B* vorhandene verdünnte Natronlauge ist dann vollständig frei von gelösten Gasen; Luft von aussen kann nicht hinzutreten, da die Flüssigkeit in *B* andauernd im Sieden erhalten wird. In diesem Zustande ist der Apparat zur Ausführung eines Versuches bereit.

Ausführung des Versuches:

Man füllt die erkaltete Kochflasche *A*, deren Capacität vorher bestimmt worden ist, mit dem zu untersuchenden Wasser, setzt den Kautschukstopfen auf und drückt denselben so tief ein, dass die Luft vollständig aus dem Ableitungsrohre verdrängt wird. Man verbindet das Rohr *abc* in der bereits beschriebenen Weise mit dem Rohre *dcfg*, indem man sorgfältig vermeidet, dabei Luftbläschen mit einzuschliessen. Nachdem man die zwischen *c* und *d* befindliche Klemme entfernt hat, erhitzt man das zu untersuchende Wasser zu gelindem Sieden und treibt dadurch die darin gelösten Gase in den Gassammler *C* über. Gleichzeitig mit den gelösten Gasen entwickeln sich Wasserdämpfe. Man hat das Erhitzen des Kolbens *A* nun so zu reguliren, dass durch das entwickelte Gemisch von Gasen und Dämpfen die Flüssigkeit aus dem Gassammler *C* nie weiter als bis etwa zur Hälfte verdrängt wird, da man sonst Gefahr läuft, dass Gasbläschen durch die Verbindungsröhren *lmn*, *opqr* etc. in den Kolben *B* übertreten und so verloren gehen.

Bei der beschriebenen Versuchsanordnung kann ein geringer Fehler nur dadurch entstehen, dass im Anfange des Versuches eine

kleine Menge des zu prüfenden Wassers aus der Kochflasche A in den Gassammler C und von diesem in die Kochflasche B gelangt. Dieser Fehler ist gleich Null, wenn in dem Gassammler C Wasser von nahezu 100° vorhanden ist und die Röhre hik genügend weit in den Gassammler C ragt, da in diesem Falle in C eintretendes gashaltiges Wasser sofort die gelösten Gase entbindet.

Nachdem man etwa 20 Minuten erhitzt hat, löscht man die unter dem Kolben A befindliche Flamme aus. Die im Kolben A, sowie die im Gassammler C vorhandenen Wasserdämpfe verdichten sich nach einigen Minuten und die Flüssigkeit steigt in Folge dessen aus B nach C und A zurück. Man beobachtet, ob dabei in dem Kolben A eine beständige Gasblase zurückbleibt. Ist dies der Fall, so erhitzt man den Kolben A von Neuem und wiederholt nach einiger Zeit die soeben erwähnte Beobachtung. Die Operation ist beendigt, sobald die zurücksteigende, heisse Flüssigkeit den Kolben A vollständig anfüllt. Man verbindet dann mit dem Kautschukschlauch y eine mit Wasser gefüllte, dünne Gasleitungsröhre und treibt das über der heissen Flüssigkeit in C befindliche Gas durch Einblasen von Luft in x und Lüften des Quetschhahns bei y in ein Eudiometer über.

Will man den Sauerstoff in dem Gasgemisch durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmen, so bedient man sich dabei zweckmässig eines mit einem Zweiwegehahn und eingeschmolzenen Platinspitzen versehenen U-förmigen Eudiometers, dessen Bug aus starkem Kautschukschlauch besteht und dessen offener Schenkel etwas länger als der durch den Zweiwegehahn verschliessbare, calibrirte Schenkel ist. Soll der Sauerstoff durch Absorption mittelst pyrogallussauren Kaliums bestimmt werden, so kann dies in dem S. 160 abgebildeten Nitrometer geschehen.

Der eine oder andere Apparat muss sich in einem passenden Gestell befinden, welches ein bequemes, senkrechtes Auf- und Abbewegen des offenen Schenkels gestattet.

Es gelingt leicht, das Gas in das eine oder andere Eudiometer überzuführen, ohne dass gleichzeitig mehr als ein bis zwei Tropfen Flüssigkeit eintreten. Das Transferiren des Gases wird dadurch erleichtert, dass man das Gas durch Senken des offenen Eudiometerschenkels ansaugt, nachdem man das in der dünnen Gasleitungsröhre über dem Gase vorhandene Wasser mit Hülfe des Zweiwegehahns entfernt hat.

Die U-förmigen Eudiometer haben den Vortheil, das Ablesen des im calibrirten Schenkel befindlichen Gasvolums, sowie das Hinzubringen bestimmter Volume anderer Gase unter dem herrschen-

den Atmosphärendruck zu gestatten. Man braucht, um das eingeschlossene Gas unter diesen Druck zu setzen, die Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln durch Heben oder Senken des offenen Schenkels nur im genau gleichen Niveau einzustellen.

Das im Eudiometer befindliche Gasgemisch ist nach Bunsen[1]) zunächst auf einen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen zu prüfen. Es geschieht das, indem man den Inductionsfunken durch das Gasgemisch schlagen lässt. Findet dabei keine Entzündung statt, so sind grössere Mengen eines brennbaren Gases in der aus dem Wasser ausgetriebenen Luft nicht vorhanden. Man lässt alsdann auf 100 Vol. abgesperrten Gases etwa 40 Vol. elektrolytischen Knallgases in den Apparat eintreten, was mit Hülfe des Zweiwegehahns bei vorsichtigem Senken des offenen Schenkels leicht geschehen kann. Man vermischt das Gasgemisch mit dem hinzugebrachten Knallgas durch wiederholtes Heben und Senken des offenen Schenkels und bewirkt die Explosion des letzteren durch den Inductionsfunken, nachdem man das Gasgemisch durch Senken des offenen Schenkels unter einen etwas geringeren Druck, als den herrschenden Atmosphärendruck, gesetzt hat. Verändert sich dabei das anfängliche Gasvolum nicht, so enthält die aus dem Wasser ausgetriebene Luft selbst nicht Spuren brennbarer Gase, sondern besteht ausschliesslich aus Sauerstoff und Stickstoff.

Das zu den erwähnten und den folgenden Versuchen dienende Knallgas wird zweckmässig nach Bunsen[2]) mittelst des umstehend abgebildeten kleinen Apparates (Fig. 25 a. f. S.) dargestellt.

„Verbindet man die in zehnfach verdünnte, chemisch reine Schwefelsäure eintauchenden Platinplatten *a a* mittelst der daran genieteten Platindrähte mit den Polen einer aus drei Bunsen'schen Elementen bestehenden galvanischen Batterie, so entsteht ein regelmässiger Knallgasstrom, welcher jeden Augenblick durch Oeffnen der Kette unterbrochen werden kann. Es ist zweckmässig, den kleinen Apparat, wie es der Holzschnitt zeigt, mit einem nicht leicht gefrierenden Medium, z. B. mit Alkohol, mittelst des Glascylinders *c c* zu umgeben, um eine grosse Erhitzung der zu zersetzenden Flüssigkeit und der Poldrähte zu verhindern. Da der Raum über der Flüssigkeit und in dem mit Wasser abgesperrten Ableitungsrohre *c*, welches in den Kugeln *d* etwas Schwefelsäure zum Waschen des Gases enthält, kaum einige Cubikcentimeter beträgt, so lässt sich die im Apparate befindliche Luft durch eine

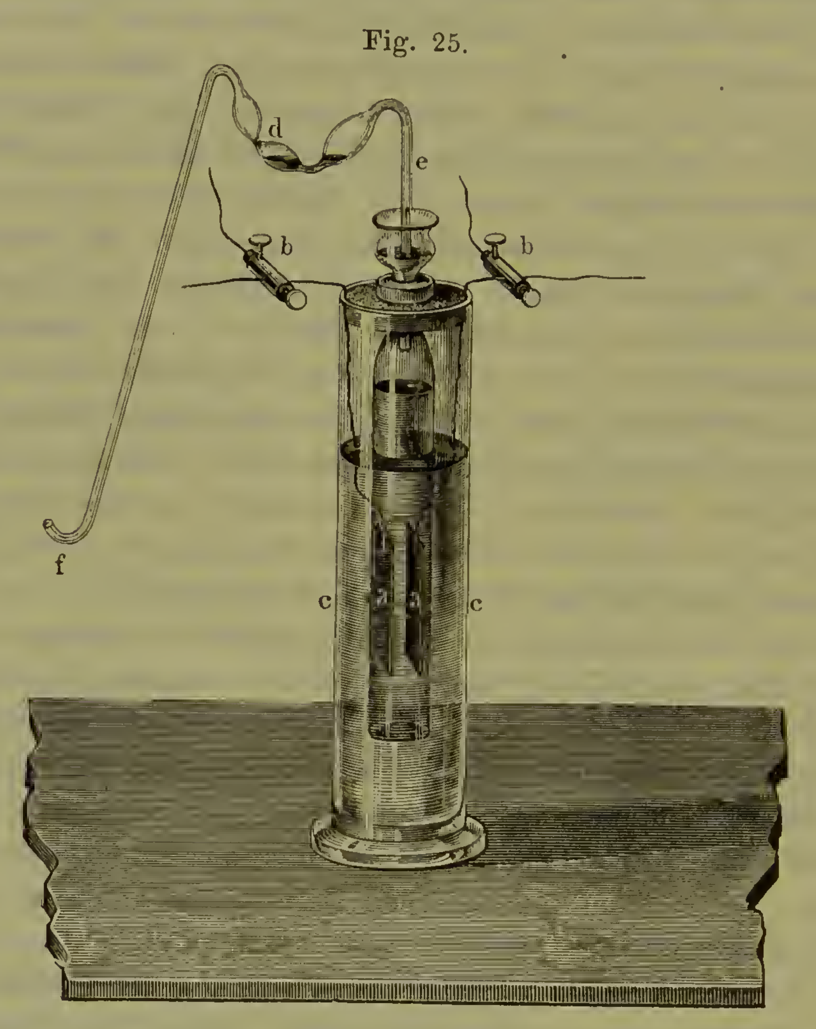
---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 73 u. 74.

[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 76.

nicht einmal fünf Minuten andauernde Gasentwickelung völlig austreiben. Der Einfluss, welchen die unter Umständen eintretende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Knallgases ausüben kann, ist bei diesem Apparate nicht zu befürchten, da die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur bei dem Beginne des Versuches stattfindet und aufhört, sobald die Zersetzungsflüssigkeit eine gewisse Menge davon enthält. Mit anderen, nicht entzündlichen Gasen verbrannt, verschwindet das

Fig. 25.



elektrolytische Knallgas vollständig, ohne einen Rückstand von Wasserstoff oder Sauerstoff zu hinterlassen."

Wenn in dem Gasgemisch brennbare Bestandtheile gefunden werden, so isolirt man aus einem neuen Wasserquantum die gelösten Gase und bestimmt die Menge des darin vorhandenen Sauerstoffs durch Absorption mittelst Pyrogallussäure und Kalilauge.

Man führt zu dem Ende das Gasgemisch in das Nitrometer über, lässt aus dem aufgeschmolzenen Trichter zuerst etwa $^1/_2$ ccm concentrirter, wässeriger Lösung von Pyrogallussäure und alsdann ca. $2^1/_2$ ccm 30procentiger Kalilauge in das abgesperrte Gasvolum

eintreten[1]), bringt das Gas mit der stark alkalischen Lösung von Pyrogallussäure durch wiederholtes Heben und Senken des offenen Schenkels in möglichst innige Berührung, verdünnt die dunkle Flüssigkeit in dem abgeschlossenen Raume mit etwa 7 ccm Wasser, schichtet auf das Quecksilber im offenen Schenkel 3 ccm 30procentiger Kalilauge und so viel Wasser, dass die über dem Quecksilber in dem verschlossenen und dem offenen Schenkel des Eudiometers befindlichen Flüssigkeitssäulen genau gleich hoch sind, stellt die Quecksilbersäulen, sowie die zuletzt erwähnten Flüssigkeitssäulen in beiden Schenkeln genau auf das gleiche Niveau ein, liest das nicht absorbirte Gasvolum ab, bringt dasselbe von dem ursprünglichen Gasvolum in Abzug und erfährt so das durch pyrogallussaures Kalium absorbirte Sauerstoffvolum. Dasselbe wird in der später erläuterten Weise auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt.

Die bei dem soeben beschriebenen Versuche in Anwendung kommende Kalilauge wird verdünnt, damit ihre Tension nicht allzu sehr von der des reinen Wassers abweiche.

Man begeht gleichwohl einen kleinen Fehler, wenn man bei der soeben erwähnten Reduction, wie später vorgeschrieben, an Stelle der nicht bekannten Tension verdünnter Kalilauge die Tension des Wassers in Rechnung stellt; derselbe ist indessen so unbedeutend, dass man denselben vernachlässigen kann.

Die Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kalium liefert in der Regel nicht so scharfe Werthe, wie die Umwandlung des gasförmigen Sauerstoffs in bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Wasser.

Wenn daher das auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltene Gasgemisch, wie dies meist der Fall ist, nur aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, so bestimmt man den Sauerstoff am besten durch Verpuffen mit Wasserstoff. Man hat dabei zu beachten, dass das Gasgemisch sich durch den Inductionsfunken entweder gar nicht entzünden lässt, oder doch nur unvollständig verbrennt, wenn nach dem Hinzufügen von Wasserstoff das Gesammtvolum der Gase das

---

[1]) Wir haben uns zur Absorption des Sauerstoffs bislang mit Erfolg dieser Lösungen bedient. Wir bemerken jedoch ergänzend, dass W. Hempel (Neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig 1880, S. 45), welcher sich vielfach mit Sauerstoffbestimmungen beschäftigt hat, für die Absorption des Sauerstoffs eine 25 procentige Pyrogallussäurelösung empfiehlt und auf 1 Raumtheil derselben 6 Raumtheile einer 60procentigen Kalilauge in Anwendung bringt. Hempel hebt rühmend hervor, dass bei Innehaltung dieser Verhältnisse eine Entwickelung von Kohlenoxyd bei der Oxydation der Pyrogallussäure niemals stattfinde.

Volum des darin vorhandenen Sauerstoffs um mehr als das Zehnfache übertrifft[1]). Man hat daher Gasgemischen aus Sauerstoff und Stickstoff, welche nur wenig Sauerstoff enthalten, ausser Wasserstoff noch elektrolytisches Knallgas hinzuzumischen; jedoch darf das nach dem Durchschlagen des Inductionsfunkens verschwindende Volum nie mehr als die Hälfte des vorher vorhandenen Gasvolums betragen, da sonst bei dem Verpuffen nicht nur Wasser, sondern auch Salpetersäure gebildet wird. Bunsen[2]) folgert aus Versuchen, welche er mit Knallgas und Luft angestellt hat, dass auf 100 Vol. nicht brennbarer Gase nie mehr als 24 bis 64 Vol. brennbarer Gase angewandt werden sollten. Nach unseren Beobachtungen darf man diese Grenze, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, in der angegebenen Weise verrücken, wenn schliesslich überschüssiger Wasserstoff unverbrannt zurückbleibt.

Gewöhnlich genügt es, wenn man den durch Auskochen von Wasser erhaltenen Gasen das gleiche Volum Wasserstoff hinzusetzt; häufig hat man eine noch kleinere Menge anzuwenden. Der zu den obigen Versuchen dienende Wasserstoff wird aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und mit verdünnter Kalilauge gewaschen, um etwa beigemengte Spuren von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder mitgerissener Schwefelsäure zurückzuhalten. Von dem elektrolytischen Knallgas lässt man bei dem ersten Versuch ein nur geringes Volum eintreten und controlirt durch einen zweiten Versuch unter Anwendung von etwas mehr Knallgas, ob die Verbrennung im ersten Falle eine vollständige gewesen ist. Die in dem U-förmigen Eudiometer befindlichen Gase werden durch Heben und Senken des offenen Schenkels vollständig gemischt, bevor man den Inductionsfunken durchschlagen lässt; auch bewirkt man zweckmässig die Explosion erst, nachdem man den Druck, unter welchem das eingeschlossene Gasvolum steht, durch Senken des offenen Schenkels etwas vermindert hat.

Berechnung: Das auf die eine oder andere Weise ermittelte Sauerstoffvolum wird nach folgender Formel auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt:

$$V' = \frac{V(B-f).273}{760.(273+t)},$$

wobei V' das Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur der Luft während des Versuches in

[1]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 81.

[2]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 72, 73.

Graden der Centesimalscala und f die von letzterer abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die hierunter stehende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den hierbei in Frage kommenden Temperaturen entsprechen.

Temperatur $= t$	Tension $= f$	Temperatur $= t$	Tension $= f$
10° C. . . .	9,2	17° C. . . .	14,4
11° „ . . .	9,8	18° „ . . .	15,4
12° „ . . .	10,5	19° „ . . .	16,3
13° „ . . .	11,2	20° „ . . .	17,4
14° „ . . .	11,9	21° „ . . .	18,5
15° „ . . .	12,7	22° „ . . .	19,7
16° „ . . .	13,5	23° „ . . .	20,9

Der Gehalt eines Wassers an Sauerstoff wird stets in Cubikcentimetern im Liter angegeben und der auf die soeben erläuterte Weise sich ergebende Werth ist demnach auf 1 Liter Wasser umzurechnen.

Beispiel.

Um die Anwendbarkeit des im Vorstehenden beschriebenen Apparates darzuthun, haben wir ausgekochtes destillirtes Wasser bei einer bestimmten Temperatur und bei einem von 760 mm nur ganz unerheblich abweichenden Barometerstande mit Luft gesättigt und darin den Sauerstoff bestimmt.

Aus 870 ccm von bei 12° C. und 760,5 mm B. mit Luft gesättigtem Wasser wurden

	18,6 ccm Gas erhalten.
Dazu Wasserstoff	20 „
Summa	38,6 ccm
Nach der Explosion hinterblieben	19,7 „
Es sind mithin verschwunden	18,9 ccm.

870 ccm Wasser enthalten also $\frac{18,9}{3} = 6,3$ ccm Sauerstoff.

Der Gehalt von 1000 ccm Wasser an Sauerstoff beträgt danach

$$870 : 6,3 = 1000 : x = 7,24 \text{ ccm}.$$

Barometerstand während des Versuches 761 mm.
Temperatur 18°.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Daten mittelst der obigen Formel die 7,24 ccm auf 0° und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser von 12° aus der Luft 6,66 ccm Sauerstoff aufgenommen hat.

Die mitgetheilten Daten gestatten natürlich auch, den Gehalt des untersuchten Wassers an Luft überhaupt, sowie an gelöstem Stickstoff zu berechnen.

1000 ccm des obigen bei 12° und 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigten Wassers enthalten danach:

$$870 : 18,6 = 1000 : x = 21,38 \text{ ccm}$$

bei 761 mm Barometerstand und 18° C. gemessener Luft.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Zahlen mittelst der obigen Formel die 21,38 ccm Luft auf 0^0 und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser bei 12^0 und 760,5 mm Barometerstand 19,67 ccm Luft von 0^0 und 760 mm Barometerstand aufgenommen hat.

Diese in 1 Liter des untersuchten Wassers aufgelösten 19,67 ccm Luft enthalten, wie oben angegeben, 6,66 ccm Sauerstoff, und demnach 13,01 ccm Stickstoff, und bestehen daher zu 33,85 Proc. aus Sauerstoff und zu 66,15 Proc. aus Stickstoff.

2. Titrimetrische Methoden.

1. Methode von L. W. Winkler.

Das Wesen dieser Methode besteht darin, dass eine abgemessene Menge des zu prüfenden Wassers mit Natronlauge und Manganchlorür im Ueberschuss versetzt wird, wobei das entstandene Manganohydrat nach Maassgabe der vorhandenen Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs zu Manganihydrat oxydirt wird. Letzteres scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure in Gegenwart von Jodkalium eine dem absorbirten Sauerstoff äquivalente Menge Jod aus, welche mit Natriumthiosulfatlösung gemessen wird.

$$2\,MnCl_2 + 4\,NaHO = 4\,NaCl + 2\,Mn(OH)_2$$
$$2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3$$
$$2\,Mn(OH)_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_3 + 6\,H_2O$$
$$2\,MnCl_3 + 2\,KJ = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 2\,J.$$

Für die Versuche verwendet man starkwandige, etwa 250 ccm fassende Gläser mit gut eingeschliffenen Glasstopfen. Der Rauminhalt derselben wird ein- für allemal bestimmt, indem man sie erst in vollkommen trockenem Zustande leer, dann mit destillirtem Wasser vollständig angefüllt wägt. Die Differenz der erhaltenen Gewichtszahlen, in Grammen ausgedrückt, entspricht dem Rauminhalt der Flaschen in Cubikcentimetern. Die gefundenen Zahlen werden zweckmässig nebst laufenden Nummern auf die Gläser geätzt oder eingeritzt (Fig. 26).

Ausführung des Versuches:

Die vorstehend beschriebene Flasche wird mit dem zu prüfenden Wasser erst einige Male ausgespült, dann bis zum Ueberlaufen gefüllt. Mittelst langstieliger, enger, im oberen Theile erweiterter und graduirter Pipetten lässt man zuerst 1 ccm concentrirte, Jodkalium enthaltende Natronlauge [1]), hierauf 1 ccm der Mangan-

[1]) 10 g Jodkalium werden in 100 g 33procentiger, aus met. Natrium hergestellter Natronlauge gelöst. Die Lösung, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert, darf auf Zusatz von Stärkelösung nicht gebläut werden.

chlorürlösung (vergl. Reagentien) langsam einfliessen, wobei man die Pipetten bis auf den Boden der Flasche einführt, und drückt nun die Stopfen fest in den Hals der Flasche ein. Man hat auf das Sorgfältigste darauf zu achten, dass keine Luftbläschen mit eingeschlossen werden, was keine Schwierigkeit bietet, wenn die Stopfen gut eingeschliffen und nach unten convex abgerundet oder glatt abgeschnitten sind. Man mischt den Inhalt der Flasche durch mehrmaliges leichtes Umschwenken derselben und lässt den flockigen Niederschlag ruhig absetzen. Dieses Absetzen erfolgt gewöhnlich ziemlich rasch und vollständig, wenn der Niederschlag nicht durch unnöthig heftiges Umschütteln sehr feinpulverig geworden ist. Hat man es mit der Beendigung des Versuches nicht sehr eilig, so empfiehlt es sich, die Flasche über Nacht der Ruhe zu überlassen, nachdem man noch für einen luftdichten Verschluss gesorgt hat. Einen solchen gewinnt man in tadelloser Form, wenn man, wie Fig 26 veranschaulichen soll, die Flasche umgekehrt in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen einsetzt und nun die Flasche mit aufgestülptem und mit Wasser gefülltem Becherglase wieder aufrecht stellt. Hierauf notirt man den zur Zeit des Versuches herrschenden Barometerstand, die Temperatur der Luft und des Wassers. Ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen klar, so öffnet man die Flasche und lässt mittelst einer Pipette 3 bis 5 ccm rauchende Salzsäure [1]) vom spec. Gewicht 1,16 bis 1,18 an der Flaschenwandung herunter zum Niederschlage fliessen, drückt den Stopfen wieder in den Flaschenhals gut ein und schwenkt einige Male um, wobei sich der Niederschlag vollkommen löst. Die durch das ausgeschiedene Jod gelb gefärbte Flüssigkeit wird unter Nachspülen mit destillirtem Wasser in ein geräumiges Becherglas übergeführt und unter Zusatz von Stärkelösung das freie Jod mit einer gegen $^1/_{100}$ normale Jodlösung eingestellten Natriumthiosulfatlösung titrirt.

Fig. 26.



---

[1]) Zum Einsaugen der rauchenden Salzsäure in die Pipette bedient man sich eines kleinen, auf die Pipette aufgesetzten Gummiballes, wie solche bei den Blasebüretten im Gebrauch sind.

Berechnung: 1 ccm $^1/_{100}$ normaler Jodlösung entspricht 0,0000798 g Sauerstoff, oder, da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck 1,42967 g wiegt, 0,055825 ccm Sauerstoff. Da nach den eingangs aufgeführten Formelgleichungen durch den absorbirten Sauerstoff äquivalente Mengen Jod frei werden, so erhält man durch Multiplication der Anzahl der bei der Titration des ausgeschiedenen Jods verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$ normaler Natriumthiosulfatlösung mit 0,055825 die Zahl der Cubikcentimeter Sauerstoffs, welche in der zum Versuch benutzten Wassermenge enthalten waren. Letztere ist gleich dem Rauminhalte der Flasche minus 2, weil durch Einführen von 2 ccm Reagentien ebensoviel Wasser verdrängt worden war. Bezeichnet man die zum Versuch benutzte Wassermenge mit V, die Zahl der gefundenen Cubikcentimeter $^1/_{100}$ normaler Thiosulfatlösung mit n, so enthalten 1000 ccm (A) des zu prüfenden Wassers:

$$A = \frac{0{,}055825 \times n \times 1000}{V}.$$

Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, muss man das Volum des nach dieser Formel gefundenen Sauerstoffs auf Normaldruck umrechnen, nachdem zunächst der zur Zeit des Versuches herrschende Barometerstand (b) auf 0° und 760 mm Druck reducirt worden ist, nach Gleichung:

$$B = b - 0{,}000181 \times b \times t,$$

wobei t die Lufttemperatur während des Versuches und B den reducirten Barometerstand bezeichnet. Auf Grund des Henry-Dalton'schen Gesetzes ergiebt sich nun der auf Normaldruck bezogene Gehalt C des Wassers an absorbirtem Sauerstoff, wenn man in die Formel

$$C = A\,\frac{760 - f}{B - f}$$

für A die oben gefundene Sauerstoffmenge, für B den reducirten Barometerstand und für f die der Lufttemperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes einsetzt.

Beispiel.

Ein durch längeres Durchleiten von Luft mit Luft gesättigtes Wasser von 17,0° C. wurde in eine 280 ccm fassende Flasche eingefüllt, mit je 1 ccm jodkaliumhaltiger Natronlauge und Manganchlorürlösung versetzt und nach Vorschrift weiter behandelt. Zur Zeit des Versuches betrug der Barometerstand 750 mm, die Lufttemperatur 17,0°, die Tension des Wasserdampfes 14,4 mm. Für die Titration des ausgeschiedenen Jods wurden 32,9 ccm $^1/_{100}$ normaler Natriumthiosulfatlösung verbraucht.

1000 ccm des Wassers enthielten somit:

$$\frac{0,055825 \times 32,9 \times 1000}{280 - 2} = 6,6066 \text{ ccm Sauerstoff.}$$

Der reducirte Barometerstand beträgt:

$$B = 750 - 0,000181 \times 750 \times 17 \doteq 747,7 \text{ mm.}$$

Demnach beziffert sich das auf Normaldruck bezogene Volum (C) des in 1 Liter Wasser von 17,0^0 gelösten Sauerstoffs auf:

$$C = 6,6066 \times \frac{760 - 14,4}{747,7 - 14,4} = 6,717 \text{ ccm Sauerstoff.}$$

Man ersieht, dass durch die Berechnung des gefundenen Sauerstoffvolums auf das Volum bei 760 mm Druck jenes nur wenig erhöht wird. Daher dürfte im Allgemeinen für praktische Zwecke die Umrechnung unterbleiben und nur bei exacteren Sauerstoffbestimmungen anzuwenden sein.

Wässern, welche sehr reich an Kohlensäure sind, setzt man 2 bis 3 ccm Natronlauge zu, deren Menge bei der Berechnung der Resultate selbstverständlich berücksichtigt werden muss.

Modificirtes Verfahren für die Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in verunreinigten Wässern.

Für die Sauerstoffbestimmung in natürlichen Wässern, welche salpetrige Säure, organische und sonstige Stoffe enthalten, die mit den zum Versuch erforderlichen Reagentien selbst in Reaction treten, hat Winkler ein abgeändertes, leicht auszuführendes Verfahren angegeben, durch welches der Einfluss jener Verunreinigungen auf das Resultat der Sauerstoffbestimmungen eliminirt wird.

Zu dem Zwecke wird ein abgemessenes Volum des zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wie viel von dem wirkungsfähigen Chlor nach einiger Zeit verschwunden ist.

Die Manganichloridlösung stellt man her, indem man 1 ccm der Manganchlorürlösung mit einem halben Liter Wasser vermischt, mit 1 ccm einer 33procentigen Natronlauge alkalisch macht, einige Male umschüttelt und den braunen Niederschlag auf einem kleinen Filter sammelt. Man bringt den Niederschlag mittelst concentrirter Salzsäure wieder in Lösung und verdünnt diese wieder auf ein halbes Liter.

Von dieser Manganichloridlösung werden zweimal 100 ccm abgemessen und die eine Portion mit 100 ccm destillirten Wassers, die andere mit 100 ccm des zu prüfenden Wassers vermischt. Nach einigen Minuten versetzt man beide Flüssigkeiten mit einigen

Krystallen Jodkalium und misst das jeweilig ausgeschiedene Jod. Die Differenz aus den beiden gefundenen Werthen zeigt die Grösse der störend wirkenden Factoren oder der Correction an, welche dem bei der eigentlichen Sauerstoffbestimmung erhaltenen Werthe hinzuaddirt werden muss.

Die Sauerstoffbestimmung des zu prüfenden Wassers selbst geschieht wie sonst und erfährt nur insofern eine Abänderung, als zur Erzeugung von Manganohydrat im Wasser eine mit Jodkalium nicht versetzte, gesättigte Natronlauge benutzt wird. Beim Ansäuern löst sich auch auf Zusatz ziemlich erheblicher Mengen rauchender Salzsäure der Niederschlag nur sehr langsam auf. Man wartet dessen vollständige Lösung nicht ab, sondern setzt nach dem Ansäuern mit rauchender Salzsäure einige Krystalle Jodkalium hinzu, wobei die Lösung des Niederschlages rasch erfolgt. Hierauf wird das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung unter Zugabe von Stärkelösung gemessen.

Beispiel:

Die Sauerstoffbestimmung eines salpetrige Säure und organische Stoffe in erheblichen Mengen enthaltenden städtischen Canalwassers wurde nach dem modificirten Verfahren in der vorgeschriebenen Weise ausgeführt. Die Temperatur des Wassers betrug 15^0; auf Barometerstand und Lufttemperatur zur Zeit des Versuches wurde nicht Rücksicht genommen.

In 278 ccm des Wassers wurde so viel Jod ausgeschieden, dass zur Bindung desselben 12,3 ccm $^1/_{100}$ normaler Natriumthiosulfatlösung erforderlich waren.

Zur Ermittelung der Correctur für den Einfluss der salpetrigen Säure und der organischen Stoffe wurden von einer wie oben dargestellten Manganichloridlösung zweimal 100 ccm abgemessen und die eine Portion mit 100 ccm destillirten Wassers, die andere mit 100 ccm des Canalwassers vermischt. nach einiger Zeit Jodkalium zu beiden zugesetzt und das ausgeschiedene Jod titrirt. Im ersteren Falle wurden 6,7, im zweiten 3,4 ccm der $^1/_{100}$ normalen Thiosulfatlösung verbraucht, die Correctur beträgt somit 3,3 ccm. Mithin enthielt 1 Liter des Canalwassers (von 15^0):

$$\frac{(12{,}3 + 3{,}3) \times 0{,}055825 \times 1000}{278} = 3{,}11 \text{ ccm Sauerstoff.}$$

2. Methode von Schützenberger und Risler.

Bei diesem Verfahren überträgt man den in Wasser gelösten Sauerstoff auf eine Lösung von überschüssigem, indigweissdisulfonsaurem Natrium, welche dadurch blau gefärbt und nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3Na)_2 + O = C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2 + H_2O,$$

theilweise in indigblaudisulfonsaures Natrium umgewandelt wird.

Das gebildete indigblaudisulfonsaure Natrium wird durch eine titrirte Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nach der Gleichung:

$$C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2 + H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3Na)_2,$$

in indigweissdisulfonsaures Natrium zurückverwandelt; das Ende der Reaction giebt sich dabei durch einen plötzlichen Uebergang der blauen Farbe der Lösung in eine gelbe Farbe zu erkennen.

Diejenige Menge der Natriumhydrosulfitlösung, welche zwei Atome Wasserstoff liefert, entspricht demnach einem Atom Sauerstoff. Die Natriumhydrosulfitlösung ist auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung gestellt, deren Kupferoxyd dadurch zu Kupferoxydul reducirt wird. Diese Umwandlung giebt sich durch Entfärbung der Lösung zu erkennen.

Nach der Gleichung:

$$2CuO + H_2 = Cu_2O + H_2O,$$

entspricht diejenige Menge der Natriumhydrosulfitlösung 1 Atom Sauerstoff, welche im Stande ist, 2 Mol. Kupferoxyd zu 1 Mol. Kupferoxydul zu reduciren.

Die hydroschweflige Säure, von Schützenberger[1]) entdeckt, ist sehr leicht zersetzlich und auch ihre Salze sind äusserst unbeständige Verbindungen. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die hydroschweflige Säure oder eines ihrer Salze zu isoliren.

Das Natriumsalz der hydroschwefligen Säure bildet sich bei der Einwirkung metallischen Zinks auf saures schwefligsaures Natrium.

Schützenberger[2]) hat für das Natriumhydrosulfit die Formel $NaHSO_2$ aufgestellt. A. Bernthsen[3]) hat durch eingehende quantitative Versuche das Nichtzutreffende dieser Formel dargethan, dagegen im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass Natriumhydrosulfit nach der Formel $Na_2S_2O_4$ und demgemäss die freie hydroschweflige Säure nach der Formel $H_2S_2O_4$ zusammengesetzt ist.

Da im Radical der Säure allem Anschein nach Wasserstoff, worauf der Name „hydroschweflige" Säure hindeutet, nicht enthalten ist, so ist die von Bernthsen gewählte Bezeichnung als „unterschweflige Säure" vorzuziehen und demzufolge auch von uns in der vorigen Auflage dieses Buches angenommen worden. Unsere Erwartung, dass diese Namengebung allmählich auch in die neueren

---

[1]) Ann. chim. phys. 4me série, 70, 351 und Bullet. soc. chim. 1873, 19, 152.

[2]) loc. cit.

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 438. Liebig's Annalen 208, 142 und 211, 285. Siehe auch Schützenberger, Compt. rend. 92, 875; 93, 151.

chemischen Lehrbücher übergehen werde, hat sich indessen bis jetzt nicht bestätigt, vielmehr hat sich die erstere Bezeichnung fast allgemein erhalten, während als „unterschweflige Säure“, soweit diese Bezeichnung überhaupt noch gebraucht wird, nach wie vor die Thioschwefelsäure verstanden wird. Nachdem wir mit der Winkler'schen Methode der Sauerstoffbestimmung im Wasser auch diese letztere Säure bezw. ihr Natriumsalz unter die Reagentien unseres Buches aufgenommen haben, schien es uns zur Vermeidung von Irrthümern geeigneter zu sein, die Bezeichnungen: „unterschwefligsaures Natrium“ und „Natriumhyposulfit“ ganz zu unterdrücken, dagegen der Schützenberger'schen Säure den ursprünglichen Namen „hydroschweflige Säure“, den sie von ihrem Entdecker erhalten hat, zu belassen, jene aber durchweg als „Thioschwefelsäure“ zu benennen.

Die Bildung des Natriumhydrosulfits lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$4\,NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Bei Einwirkung von Zink auf concentrirte Lösungen von saurem, schwefligsaurem Natrium scheidet sich immer ein Doppelsalz aus basisch schwefligsaurem Zink und schwefligsaurem Natrium von der Formel:

$$2\,ZnSO_3 + ZnO + Na_2SO_3$$

ab, während Natriumhydrosulfit in Lösung verbleibt.

Will man in der Bildungsgleichung des Natriumhydrosulfits der Entstehung dieses Doppelsalzes Rechnung tragen, so erhält dieselbe die folgende Gestalt:

$$3\,Zn + 10\,NaHSO_3 = Zn_3Na_2S_3O_{10} + Na_2SO_3 + 3\,Na_2S_2O_4 + 5\,H_2O.$$

Das Natriumhydrosulfit geht unter der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser nach der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2\,NaHSO_3$$

wieder in saures, schwefligsaures Natrium über. Es resultiren natürlich neutrale Sulfite, wenn bei dieser Reaction Basen im Ueberschuss zugegen sind.

Die Einwirkung, welche Natriumhydrosulfit in schwach alkalischer Lösung auf reducirbare Substanzen ausübt, lässt sich durch die Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,NaHO = 2(Na_2SO_3) + H_2$$

ausdrücken.

Ein Molecül Natriumhydrosulfit liefert demnach zwei Atome für Reductionen verfügbaren Wasserstoffs und zeigt also bei der obigen Sauerstofftitrirung ein Atom Sauerstoff an.

Das Natriumhydrosulfit erleidet bei längerem Aufbewahren seiner alkalischen Lösungen eine spontane Zersetzung, wobei thioschwefelsaures Natrium, $Na_2S_2O_3$, und schwefligsaures Natrium entstehen, und welche nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 + 2\,NaHO = Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_3 + H_2O$$

einzutreten scheint. Das stark reducirende Natriumhydrosulfit wird dabei in zwei Verbindungen: Natriumthiosulfat und Natriumsulfit, umgewandelt, welche bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur nicht ohne Weiteres reducirend wirken. Bei der Verwendung von Natriumhydrosulfit für titrimetrische Zwecke hat man dieser freiwilligen Zersetzung durch eine häufige Controle des Natriumhydrosulfittiters Rechnung zu tragen, auch wenn die Lösung dieses Salzes durch geeignete Vorkehrungen sorgfältig vor der in der oben erläuterten Weise erfolgenden Oxydation durch den Sauerstoff der Luft geschützt ist.

Das Natriumhydrosulfit ist, wie schon bemerkt, noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden. Bei der Bereitung titrirter Lösungen von Natriumhydrosulfit kann man daher nicht von abgewogenen Mengen dieses Salzes ausgehen, sondern hat vielmehr die reducirende Einwirkung einer Natriumhydrosulfitlösung von unbekannter Concentration auf eine leicht abzuwägende, reducirbare Verbindung festzustellen. Man bedient sich dabei, wie ebenfalls bereits angeführt wurde, einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung von bekanntem Gehalt an Kupferoxyd, welche durch Auflösen einer abgewogenen Menge Kupfersulfat in überschüssigem Ammoniak unschwer zu erhalten ist.

Die durch Natriumhydrosulfit bewirkte Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,CuO + (H_4N)_2O = Na_2SO_3 + (H_4N)_2SO_3 + Cu_2O.$$

A. Bernthsen[1]) ist der Ansicht, dass die Entfärbung der blauen ammoniakalischen Kupferoxydlösung, welche das Ende dieser Reaction anzeigt, nicht immer leicht zu erkennen sei und schlägt daher vor, der ammoniakalischen Lösung gegen Ende des Versuches einige Tropfen Indigolösung hinzuzusetzen. Die dadurch wieder hergestellte deutlich blaue Farbe der Lösung schlägt in Folge der Reduction von Indigblau zu Indigweiss plötzlich in eine hellgelbe um, sobald die gesammte Menge des Kupferoxyds in Kupferoxydul übergegangen ist. Wir haben auch ohne Anwen-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 13, 2277.

dung dieses Kunstgriffes Schwierigkeiten in der Erkennung der Endreaction nicht gefunden, unterlassen jedoch nicht, denselben anzuführen, da die Empfindlichkeit der Augen für Farbenerscheinungen bei verschiedenen Personen sehr verschieden ist.

Der obige Versuch ist auch insofern interessant, als er zeigt, dass Indigo schwerer als Kupferoxyd zu reduciren, bezw. Indigweiss leichter als Kupferoxydul zu oxydiren ist.

Indigweiss nimmt Sauerstoff auch begieriger auf, als Natriumhydrosulfit. Wenn man daher einem Wasser, welches Sauerstoff gelöst enthält, einige Tropfen Indigolösung und alsdann Natriumhydrosulfit hinzufügt, so wird die Indigolösung erst entfärbt, nachdem die gesammte Menge des in dem Wasser gelösten Sauerstoffs auf Natriumhydrosulfit übertragen worden ist.

Der Gedanke liegt nahe, dieses Verhalten zu einer directen Titrirung des Sauerstoffs im Wasser zu verwerthen, oder aber den in Wasser gelösten Sauerstoff zunächst auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung zu übertragen und die Menge des gebildeten Kupferoxyds mit Natriumhydrosulfit auszutitriren.

Man bekommt in beiden Fällen nicht scharfe Resultate, weil dabei ein Theil des in Wasser gelösten Sauerstoffs immer zu anderweitigen Oxydationen, und zwar höchst wahrscheinlich zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd [1]) verwandt wird, eine Verbindung, welche nach neueren Versuchen von Katharine J. Williams und W. Ramsay [2]) nur theilweise von Natriumhydrosulfit wieder reducirt wird.

Dieser Uebelstand und die dadurch veranlassten Verluste an Sauerstoff vermeidet man, wenn man nach dem im Folgenden weiter erläuterten Verfahren von Schützenberger und Risler den in Wasser gelösten Sauerstoff bei etwas erhöhter Temperatur auf die energisch reducirende Indigweisslösung überträgt.

Zur Ausführung der Methode von Schützenberger und Risler bedarf man:

1. eine ammoniakalische Kupferoxydlösung von bestimmtem Gehalt,
2. eine damit titrirte Lösung von Natriumhydrosulfit und
3. eine Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium, welche vor Ausführung des Versuches durch Natriumhydrosulfit zu indigweissdisulfonsaurem Natrium reducirt wird.

Wir beschreiben zunächst die Herstellung dieser Lösungen.

---

[1]) Siehe auch Schützenberger und Risler, Bull. soc. chim. 1873, 20, 154.

[2]) Journ. chem. Soc. 1886; Transactions 760.

1. Ammoniakalische Kupferoxydlösung von bestimmtem Gehalt.

Man befreit zerkleinerte Krystalle von chemisch reinem Kupfersulfat ($CuSC_4 + 5\ H_2O$) durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst rasch von anhaftendem, hygroskopischem Wasser und löst davon 4,469 g in ca. 100 ccm ausgekochten Wassers auf. Man fügt danach wässeriges Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnt die dadurch erhaltene tiefblaue Lösung mit ausgekochtem, destillirtem Wasser zu einem Liter. Je 10 ccm dieser Lösung geben bei der Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul 0,0014336 g oder 1 ccm Sauerstoff von 0^0 und 760 mm B. ab.

2. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Behufs Darstellung der für die Sauerstofftitrirung erforderlichen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium wird eine käufliche Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium mit destillirtem Wasser verdünnt, bis ihr Vol.-Gew. 1,25 beträgt, und diese Flüssigkeit in einer Flasche 5 bis 10 Minuten mit Zinkstaub geschüttelt. Es tritt dabei eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein, welche man eventuell durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu mässigen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem zehnfachen Volum ausgekochten destillirten Wassers, giesst möglichst rasch von dem sich zu Boden setzenden Niederschlage ab und versetzt die Lösung in einer luftdicht verschliessbaren Flasche mit Kalkmilch, bis die über dem sich abscheidenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit eine schwache, aber deutlich alkalische Reaction angenommen hat. Man trägt Sorge, hierbei die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nach Möglichkeit auszuschliessen, indem man die betreffende Flasche vollständig mit der Flüssigkeit füllt. Nachdem der besonders aus überschüssigem Kalkhydrat, Zinkoxydhydrat und gefälltem Calciumsulfit bestehende Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst rasch durch ein Faltenfilter und bewahrt das klare, nahezu farblose Filtrat in gut verschliessbaren, kleinen Flaschen auf, welche wiederum vollständig damit gefüllt werden. In dem Filtrat ist Natriumhydrosulfit neben Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten des Natriums, Calciums und Zinks, sowie überschüssiges Calciumhydrat, bezw. dadurch in Freiheit gesetztes Natriumhydrat enthalten. Die ausser dem hydroschwefligsauren Natrium vorhandenen Salze üben keinen störenden Einfluss aus, da sie unter

den im Folgenden vorgeschriebenen Bedingungen weder auf die ammoniakalische Kupferoxydlösung, noch auf Indigolösung, noch auf freien Sauerstoff reducirend einwirken. Diese Lösung wird nach vorheriger geeigneter Verdünnung zum Titriren verwandt.

Titerstellung der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium.

Man bringt in eine kleine, dreihalsige Woulff'sche Flasche, welche nicht über 200 ccm fasst, 10 oder 25 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung von bestimmtem Gehalt. Die eine Tubulatur trägt ein mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht eingefügtes, fast bis auf den Boden des Gefässes reichendes Knierohr, durch welches ein Strom mit Natronlauge gewaschenen Wasserstoffs in den Apparat eintritt. Die Ableitung des Gases geschieht durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches in der Durchbohrung des die dritte Tubulatur verschliessenden Stopfens steckt. Dasselbe schneidet mit der unteren Fläche des Korkes ab; sein äusseres Ende ist mit einer kleinen Waschflasche verbunden, wodurch das im Inneren des Apparates vorhandene Gas vollständig von der Luft abgeschlossen wird. Die dritte Tubulatur trägt einen Stopfen, durch dessen Durchbohrung die Ausflussspitze der die Natriumhydrosulfitlösung enthaltenden Bürette gesteckt wird. Nachdem man durch Einleiten von Wasserstoff die Luft aus dem Apparate sorgfältig verdrängt hat, lässt man aus der Bürette allmählich und unter Umschütteln die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium hinzutropfen, bis die Kupferoxydlösung vollständig entfärbt ist.

Man stellt die Woulff'sche Flasche zweckmässig auf ein Stück weisses Papier, um den Moment der Entfärbung genau beobachten zu können. Die Reaction verläuft glatt; nur wenn man überschüssiges hydroschwefligsaures Natrium hinzufügt oder bei höherer Temperatur operirt, entstehen Fällungen, nach Schützenberger zuerst von Kupferhydrür und später von Schwefelkupfer.

Will man bei dem obigen Versuch nach Bernthsen[1]) Indigolösung als Indicator benutzen, so versieht man die mittlere Tubulatur mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In die eine Durchbohrung fügt man die Ausflussspitze der die Natriumhydrosulfitlösung enthaltenden Bürette und in die zweite Durchbohrung die Ausflussspitze einer Bürette, welche mit der hier-

[1]) loc. cit.

unter beschriebenen Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium gefüllt ist. Nachdem man der ammoniakalischen Kupferoxydlösung so viel Natriumhydrosulfitlösung hinzugefügt hat, dass dieselbe kaum noch blau erscheint, lässt man zwei bis drei Tropfen Indigolösung aus der zweiten Bürette hinzufliessen. Die schmutzigblaue Färbung der Flüssigkeit, welche dadurch bewirkt wird, schlägt bei weiterem Zusatz von Natriumhydrosulfit plötzlich und scharf in ein reines Hellgelb um, indem indigweissdisulfonsaures Natrium entsteht.

Man verdünnt nach dem Ergebniss des ersten Versuches die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium mit so viel ausgekochtem, destillirtem Wasser, dass etwa 5 ccm zur Reduction von 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung erforderlich sind.

3. Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium.

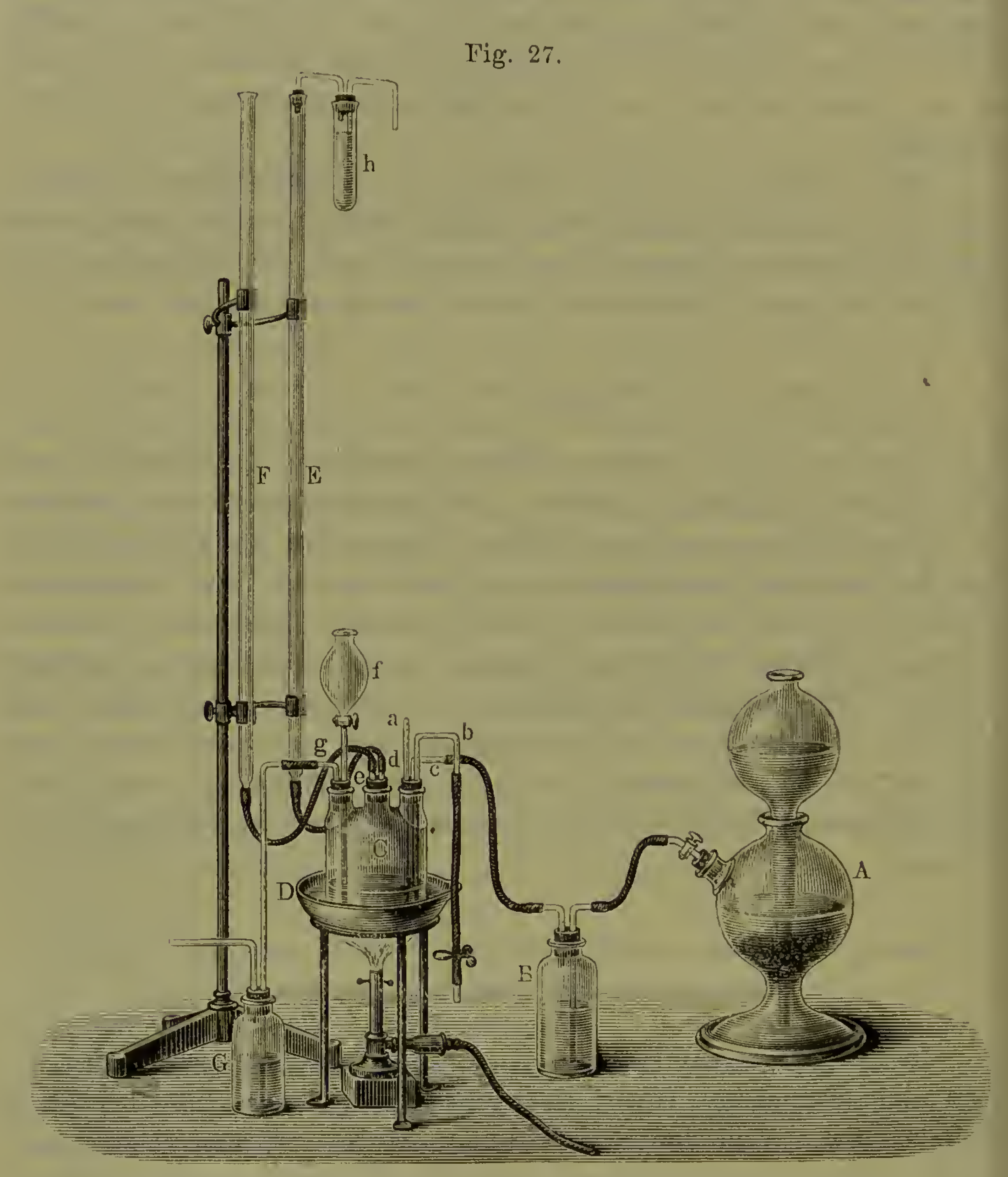
Man löst durch Zerreiben 100 g käufliches, im Handel unter dem Namen Indigotin gehendes, indigblaudisulfonsaures Natrium in 2 Litern Wasser auf und filtrirt. Man wählt die Concentration der Indigolösung zweckmässig so, dass von ein und demselben Volum der titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ungefähr gleiche Volume der Indigo- und Kupferlösung entfärbt werden. Die Indigolösung darf eher noch etwas verdünnter sein. Um die Concentration der Indigolösung zu ermitteln, kann man sich desselben Apparates, wie bei der Titrirung des unterschwefligsauren Natriums mit ammoniakalischer Kupferlösung, bedienen.

Apparat, welcher zur Titrirung des in Wasser gelösten Sauerstoffs erforderlich ist.

In die auf einem Dreifusse befindliche Porcellanschale *D* setzt man eine dreihalsige Woulff'sche Flasche *C*, welche etwa 1 Liter Wasser fasst. Von den drei Tubulaturen der Flasche *C* sind zwei durch doppelt durchbohrte, die dritte durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung des dreifach durchbohrten Stopfens befindet sich ein luftdicht verschiebbares Gaszuleitungsrohr *c*, welches in die Flasche *C* hineinragt; durch die zweite Durchbohrung ist ein Thermometer *a* gesteckt, und in der dritten Durchbohrung befindet sich der Heber *b*, dessen kürzerer Schenkel nahe über dem Boden der Woulff'schen Flasche endet. In die Durchbohrungen des mitt-

leren Stopfens können luftdicht die Ausflussspitzen *d* und *e* der graduirten Büretten *E* und *F* eingefügt werden. Die Ausflussspitzen sind mit den Büretten durch Kautschukschläuche verbunden, welche eine genügende Länge haben, um ein freies Bewegen der Flasche *C* zu gestatten. Der untere Abschluss der

Fig. 27.



Büretten wird statt der sonst üblichen Quetschhähne durch gut abgeschmolzene Stückchen eines Glasstabes bewirkt, welche man in die verbindenden Kautschukschläuche steckt. Indem man den Kautschukschlauch an der durch das Glasstückchen verschlossenen Stelle mit den Fingern zur Seite zieht, entsteht eine freie Rinne, durche welche die titrirte Lösung aus der Bürette abfliessen kann. In der einen Durchbohrung des dritten Stopfens befindet sich ein

bis fast auf den Boden der Flasche *C* reichendes, durch einen Glashahn verschliessbares Trichterrohr *f*, welches zum Einlassen des zu untersuchenden Wassers bestimmt ist und mindestens 250 ccm Wasser fasst. In der zweiten Durchbohrung steckt ein dicht unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr *g*. Dasselbe wird mit der mit Wasser beschickten Waschflasche *G* verbunden, eine Anordnung, welche gestattet, das Innere der Flasche *C* vollständig von der äusseren Luft abzuschliessen. *A* ist ein Kipp'scher Wasserstoffentwickelungsapparat, *B* eine Waschflasche, welche man zur Hälfte mit verdünnter Alkalilauge füllt, um jede Spur von aus *A* mitgerissener Säure zurückzuhalten. Die Bürette *E* ist zur Aufnahme der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium bestimmt; ihr oberes Ende ist durch einen zur Hälfte mit Bimssteinstücken und einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllten Waschapparat *h* verschlossen, um die bei dem Abfliessen der Lösung aus der Bürette von aussen nachgesogene Luft möglichst von Sauerstoff zu befreien. In die Bürette *F* wird die Indigolösung gebracht. Man wähle in $^1/_{10}$ ccm getheilte Büretten, welche 60 bis 100 ccm fassen, um ein häufiges Nachfüllen der Lösungen zu vermeiden.

Ausführung des Versuches:

Man füllt die Bürette *E* mit der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium und controlirt genau den Wirkungswerth derselben, indem man sie in der bereits beschriebenen Weise mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung titrirt. Man entfernt darauf die Ausflusspitze der Bürette *E* aus der kleinen dreihalsigen Woulff'schen Flasche und fügt sie in eine der Durchbohrungen des mittleren Stopfens der grossen dreihalsigen Flasche *C* ein. Man füllt die Flasche *C* mit ausgekochtem, warmem Wasser und verdrängt dasselbe bis auf ca. 250 ccm durch Wasserstoff, indem man das überschüssige Wasser durch den Heber *b* ausfliessen lässt. Darauf fügt man 30 bis 40 ccm Indigolösung von der angegebenen Concentration hinzu und fährt behufs vollständiger Verdrängung jeder Spur von Luft mit dem Zuleiten von Wasserstoff fort, indem man das Wasserstoffzuleitungsrohr so tief in die Flasche *C* einsenkt, dass sein unteres Ende nur wenige Millimeter von dem Flüssigkeitsniveau entfernt ist. Die Schale *D* wird mit Wasser gefüllt und erhitzt, bis das in die Flüssigkeit der Flasche *C* eingesenkte Thermometer ca. 45° anzeigt. Diese Temperatur wird während des Versuches innegehalten. Sobald aus der Waschflasche *G* reiner Wasserstoff entweicht, lässt man aus der Bürette *E*

hydroschwefligsaures Natrium hinzufliessen, bis die Indigolösung dadurch soeben entfärbt ist.

Man saugt nun, indem man einen Augenblick den Glashahn öffnet, mit dem Munde die Flüssigkeit in dem Trichterrohr *f* so weit in die Höhe, dass der unter dem Glashahn befindliche Theil des Rohres damit vollständig angefüllt ist. Durch Umschwenken der Flasche *C* erfährt man leicht, ob darin noch eine Spur Luft zurückgeblieben ist; die Anwesenheit derselben giebt sich sofort durch Bläuung der Flüssigkeit zu erkennen. Eine etwa eintretende Bläuung wird durch Hinzulassen einiger Tropfen der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entfernt. Wenn die Farbennüance der Flüssigkeit sich beim Umschütteln nicht mehr ändert, notirt man den Stand der titrirten Lösung in der Bürette *E*, verlangsamt den Wasserstoffstrom und lässt nun durch das Trichterrohr *f* 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in den Apparat eintreten. Man giebt sorgfältig Acht, dass nicht gleichzeitig mit dem Wasser Luftblasen in die Flasche *C* gelangen, und verdrängt das in dem unteren Theile des Trichterrohrs *f* zurückbleibende sauerstoffhaltige Wasser, indem man eine kleine Menge ausgekochten, luftfreien Wassers nachfliessen lässt. Man schüttelt um und lässt von der titrirten Lösung des hydroschwefligsauren Natriums unter fortwährendem Hin- und Herbewegen der Flasche *C* so viel eintreten, dass die ursprüngliche Farbennüance der darin enthaltenen Flüssigkeit soeben wieder hergestellt wird. Der Farbenton schwankt, je nach der Concentration der Indigolösung und je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger alkalisch reagirt, zwischen Hellgelb und Bräunlichgelb; einige Uebung lässt den richtigen Farbenton leicht erkennen. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ergiebt sich unmittelbar der Gehalt des untersuchten Wassers an Sauerstoff.

Beispiel.

4,2 ccm der angewandten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entsprachen 10 ccm der titrirten Kupferoxydlösung, und daher 0,0014336 g = 1 ccm Sauerstoff von 0^0 und 760 mm Barometerstand.

Zum Versuch wurden 250 ccm eines bei 12^0 und 760,5 mm Barometerstand mit Luft gesättigten Wassers angewandt.

Zur Reduction des gebildeten indigblaudisulfonsauren Natriums waren 7,2 ccm der obigen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium erforderlich, welche mithin dem in $^1/_4$ Liter des untersuchten Wassers enthaltenen Sauerstoff entsprechen. Dem in 1 Liter desselben Wassers vorhandenen gelösten Sauerstoff entsprechen $4 \times 7{,}2 = 28{,}8$ der titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium. Da 4,2 ccm von letzterer 1 ccm Sauerstoff anzeigen, wird

der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 Liter berechnet, zu $\frac{28,8}{4,2}$ = 6,85 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Barometerstand gefunden.

In demselben Apparate können zwei Sauerstoffbestimmungen hinter einander ausgeführt werden, da der Apparat nach Beendigung eines Versuches für den folgenden bereit ist. Da indessen die Lösung des indigweissdisulfonsauren Natriums bei längerem Erhitzen etwas nachdunkelt, ist es zweckmässig, den Apparat nach jedem Versuche zu entleeren. Es kann dies, ohne dass Luft eintritt, geschehen, indem man den Wasserstoffstrom stärker anstellt und die Lösung aus der Flasche *C* mittelst des Hebers *b* entfernt. Man beschickt die Woulff'sche Flasche alsdann von Neuem mit ca. 250 ccm ausgekochten Wassers, welche man durch den Trichter *f* eintreten lässt, und verfährt im Uebrigen bei einem neuen Versuche genau nach der obigen Vorschrift.

Die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ist, wie schon bemerkt, sehr leicht veränderlich; dieser Umstand fällt jedoch wenig ins Gewicht, wenn man den Titer derselben nach dem Auffüllen der Bürette stets von Neuem controlirt. Die Lösung verändert sich in wenigen Tagen in der Bürette nicht, wenn der Sauerstoff der Luft davon ferngehalten wird, was leicht durch den in der Zeichnung vermerkten, mit pyrogallussaurem Kalium gefüllten kleinen Waschapparat *h* zu bewerkstelligen ist. Trotzdem verbraucht man die in der Bürette vorhandene Lösung nicht ganz, sondern verwirft die letzten 15 bis 20 ccm, weil dieselben der Einwirkung etwa eingedrungenen Sauerstoffs am meisten ausgesetzt gewesen sind.

Wenn man in der angegebenen Weise nach jeder neuen Füllung den Titer controlirt, ist es nicht nothwendig, bei dem Einbringen der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium in die Bürette besondere Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Da der früher erwähnten freiwilligen Zersetzung des Natriumhydrosulfits wegen der Titer seiner Lösung unter allen Umständen häufig controlirt werden muss, ist es zwecklos, eine grössere Vorrathsflasche, welche Natriumhydrosulfitlösung enthält, mit der Bürette *E* unter sorgfältigem Ausschluss der Luft zu verbinden. Die Lösung wird besser in kleinen, luftdicht verschliessbaren Flaschen aufbewahrt und als unbrauchbar verworfen, wenn davon mehr als 6 ccm zur Reduction von 10 ccm der titrirten Kupferlösung erforderlich sind.

Wie aus der obigen Beschreibung erhellt, ist es im Allgemeinen nicht nothwendig, genau festzustellen, wie viel Cubikcentimeter der auf die ammoniakalische Kupferlösung gestellten Lösung von

hydroschwefligsaurem Natrium einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimetern der Indigolösung entsprechen. Dies muss jedoch geschehen, wenn man zur Controle des Titers der Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nicht die ammoniakalische Kupferlösung, sondern, was gewisse Vortheile bietet, die ebenfalls sehr beständige Indigolösung anwenden will.

Beispiel.

Man hat ermittelt, dass 5,2 der in die Bürette eingefüllten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen. Man hat ferner festgestellt, dass 10 ccm der Indigolösung durch 4,1 ccm derselben Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium entfärbt werden. Nach der Proportion $4,1 : 10 = 5,2 : x$ ergiebt sich daraus, dass 12,7 ccm der Indigolösung 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen.

Nach mehreren Bestimmungen wurde die Bürette mit einer neuen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium beschickt und der Apparat in bekannter Weise zur Ausführung eines Versuches vorbereitet. Bevor man aber eine neue Wasserprobe in den Apparat brachte, liess man 12,7 ccm der Indigolösung einfliessen und stellte fest, dass zu deren Entfärbung von der frisch eingefüllten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium 4,7 ccm erforderlich waren, welche demgemäss 1 ccm Sauerstoff entsprachen.

Wir haben gewöhnlich den Titer durch die Kupferlösung controlirt, weil der Versuch keinerlei Schwierigkeiten bietet und die Endreaction dabei fast noch schärfer als bei Anwendung der Indigolösung zu erkennen ist. Die Controle durch die Indigolösung bietet den Vortheil dar, dass sie sich in demselben Apparate ausführen lässt, in welchem der Sauerstoff in Wasser bestimmt wird.

Bemerkungen zu den Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Geeignete Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Tragweite der beschriebenen drei Methoden zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ergeben sich, wenn man die Resultate derselben durch die empirisch ermittelten Absorptionscoëfficienten der Luft bezw. des Luftsauerstoffs für Wasser controlirt.

Die von Bunsen[1]) zuerst ermittelten Absorptionscoëfficienten der Luft bezw. des Luftsauerstoffs für Wasser von 0^0 bis 20^0 erwiesen sich nach den neueren Untersuchungen von W. Winkler[2]),

[1]) Gasometrische Methoden, 2. Auflage. Braunschweig.

[2]) loc. cit.

Pettersson u. Sondén[1]), Roscoe u. Lunt[2]), Timofejew[3]) u. A., welche, nach verschiedenen Methoden arbeitend, zu untereinander ziemlich übereinstimmenden Resultaten gelangt waren, als bedeutend zu niedrig. Winkler[4]) hat die nach seinem titrimetrischen Verfahren gewonnenen Ergebnisse auch durch gasvolumetrische Versuche controlirt und vollständige Uebereinstimmung gefunden, so dass man seine Coëfficienten fortan als die richtigeren anerkennen muss.

Nach Bunsen besteht die in Wasser gelöste Luft durchschnittlich aus 34,91 Proc. Sauerstoff und 65,09 Proc. Stickstoff, während nach Winkler der procentische Sauerstoffgehalt der absorbirten Luft mit steigender Temperatur in folgender Weise abnimmt:

bei 0°	 35,1	Proc. Sauerstoff
„ 10°	 34,8	„ „
„ 20°	 34,3	„ „
„ 25°	 33,7	„ „

Die Versuche von Pettersson und Sondén lassen die procentische Zusammensetzung der in Wasser gelösten Luft viel constanter erscheinen, indem ihnen zufolge der Sauerstoffgehalt zwischen 0° und 14° nur von 33,88 auf 33,24 Proc. sinkt.

Die von Wasser aus der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge ist abhängig von der Temperatur und von dem Partiardruck des Sauerstoffs, welcher in geradem Verhältniss zu den in der Luft enthaltenen Volumprocenten von Sauerstoff steht. Da sich die procentische Zusammensetzung der atmosphärischen Luft wenig verändert, so ist auch der Partiardruck des darin vorhandenen Sauerstoffs nur geringen Schwankungen unterworfen.

Der Partiardruck des Sauerstoffs wird sich stellenweise und vorübergehend erheblich ändern, wenn in einem mehr oder weniger abgeschlossenen Raume grössere Mengen anderer Gase sich der Luft beimischen, oder wenn derselben rasch viel Sauerstoff entzogen wird. Der erstere Fall trifft zu, wenn z. B. in die in einem Brunnenrohr befindliche Luft bedeutende Quantitäten von Kohlensäure diffundiren; der letztere tritt ein, wenn durch Fäulnissprocesse etc. viel Sauerstoff aus der Luft verbraucht wird. In diesen Fällen wird mit dem Gehalt der Luft an Sauerstoff der Partiar-

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 22, 1439.

[2]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1889, S. 729; Zeitschr. für angew. Chem. 1889, S. 616, Ref.; Ber. der deutsch. chem. Ges. 22, 2717.

[3]) Zeitschr. für physikal. Chemie (1890) 6, 141.

[4]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 24, 3602.

t °C.	Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser nach Bunsen[1])	1 Liter Wasser löst bei 760 mm Druck nach Bunsen: ccm	nach Winkler: ccm
0	0,02471	8,63	10,187
1	0,02406	8,34	9,910
2	0,02345	8,19	9,643
3	0,02287	7,98	9,387
4	0,02237	7,80	9,142
5	0,02179	7,60	8,907
6	0,02128	7,43	8,682
7	0,02080	7,26	8,467
8	0,02034	7,10	8,260
9	0,01992	6,95	8,063
10	0,01953	6,81	7,873
11	0,01916	6,69	7,692
12	0,01882	6,57	7,518
13	0,01851	6,46	7,352
14	0,01822	6,36	7,192
15	0,01795	6,26	7,038
16	0,01771	6,18	6,891
17	0,01750	6,11	6,750
18	0,01732	6,05	6,614
19	0,01717	5,99	6,482
20	0,01704	5,95	6,356
21			6,233
22			6,114
23			5,999
24			5,886
25			5,776
26			5,669
27			5,564
28			5,460
29			5,357
30			5,255

[1]) Gasometrische Methoden. 2. Aufl., S. 387.

druck desselben abnehmen und die von dem Wasser absorbirte Sauerstoffmenge demgemäss geringer werden.

Wir haben in der nebenstehenden Tabelle die in Cubikcentimetern angegebenen und auf 0° und 760 mm Druck berechneten Sauerstoffmengen zusammengestellt, welche nach Bunsens Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser einerseits und nach den Ermittelungen von Winkler andererseits ein Liter Wasser bei Temperaturen von 0° bis 20° (30°) und bei einem Barometerstande von 760 mm zu lösen im Stande ist.

Die Menge des in Wasser gelösten Sauerstoffs kann die obigen Werthe ein wenig übertreffen, wenn der atmosphärische Druck mehr als 760 mm beträgt, im Allgemeinen bezeichnet sie aber die Grenze, bis zu welcher die an der Oberfläche der Erde befindlichen Wässer sich mit Sauerstoff zu sättigen vermögen. Gewöhnlich sind diese mit Luft nicht ganz gesättigt, daher wird der Sauerstoffgehalt der meisten Oberflächenwässer geringer gefunden, als obige Zahlen erwarten lassen. Welche Steigerung der Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer erfahren kann, wenn durch Belichtung einer darin vorhandenen Vegetation kleine Mengen von Sauerstoff entwickelt werden, ist unseres Wissens bis jetzt nicht durch Versuche festgestellt. Hingegen ist es eine häufig beobachtete Erscheinung, dass durch den Zutritt reichlicher Mengen organischer oder sonstiger reducirender Stoffe der Sauerstoffgehalt eines Oberflächenwassers stark herabgedrückt wird, so dass unter Berücksichtigung seiner Herkunft sowie der übrigen analytischen Befunde die Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs als ein Kriterium für seine Beschaffenheit benutzt werden kann.

Preusse und Tiemann[1]) haben nach ihrem S. 298 u. ff. beschriebenen, gasvolumetrischen Verfahren ein bei 12° und 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigtes Wasser untersucht.

Der Absorptionscoëfficient der Luft für Wasser von 12° ist nach Bunsen 0,01882 (vergl. nebenstehende Tabelle). 1 Liter Wasser ist also im Stande, unter einem Druck von 760 mm Barometerstand und bei 12° 18,82 ccm Luft von 0° und 760 mm Barometerstand zu lösen. Die in Wasser gelöste Luft besteht nach Bunsen[2]) im Mittel aus 34,91 Proc. Sauerstoff und 65,09 Proc. Stickstoff.

In den obigen 18,82 ccm Luft sind daher 6,57 ccm Sauerstoff und 12,25 ccm Stickstoff enthalten.

Von den drei von uns beschriebenen Methoden gestattet nur das gasvolumetrische Verfahren nach Preusse und Tiemann

---

[1]) loc. cit.

[2]) Gasometrische Methoden, 2. Auflage, S. 224.

eine Ermittelung sämmtlicher, soeben angeführter Werthe. Wir stellen im Folgenden einige nach Bunsen berechnete und nach Preusse und Tiemann gefundene Zahlen zusammen:

1 Liter Wasser löst bei 12° und ca. 760 mm Barometerstand	Nach Bunsen berechnet:	Nach Preusse und Tiemann gefunden:
Luft von 0° und 760 mm Barometerstand,	18,82 ccm	19,67 ccm
darin Sauerstoff von 0° und 760 mm Barometerstand,	6,57 „	6,66 „
darin Stickstoff von 0° und 760 mm Barometerstand,	12,25 „	13,01 „
Die in dem Wasser gelöste Luft enthält:		
1) Proc. von Sauerstoff	34,91 Proc.	33,85 Proc.
2) Proc. von Stickstoff	65,09 „	66,15 „

Wie ersichtlich, fällt der nach Preusse und Tiemann gefundene Werth, so weit der Gehalt des Wassers an gelöstem Sauerstoff in Betracht kommt, nahezu mit der von Bunsen berechneten Zahl zusammen, ist aber erheblich niedriger, als er nach den Befunden von Winkler sein müsste. Ferner ergeben sich bezüglich des Gehalts des Wassers an Luft und Stickstoff, sowie bezüglich des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff nicht unerhebliche Abweichungen zwischen den nach Bunsen berechneten und den thatsächlich gefundenen Zahlen.

Der Grund, warum der Sauerstoffgehalt nach unserem gasvolumetrischen Verfahren etwas zu niedrig gefunden wird, liegt offenbar in der Schwierigkeit, die letzten Spuren von Luft in dem anspruchslosen Apparate durch Kochen aus dem Wasser auszutreiben. Wir haben die Methode gleichwohl beibehalten, weil sie uns hinreichend erscheint für manche praktischen Zwecke der Wasseranalyse und weil ihre Ausführung mit sehr geringen Hülfsmitteln möglich ist.

Für die Zwecke der gasvolumetrischen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs kann man das zu schöpfende Wasser alsbald in

den zum Auskochen dienenden, S. 301 beschriebenen Kolben *A* füllen. Man versieht denselben zweckmässig mit dem bereits S. 43 erwähnten Verschluss, d. h. mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein luftdicht verschiebbares, unten zugeschmolzenes Ableitungsrohr steckt. Dasselbe hat wenige Millimeter über seinem unteren, in den Kolben etwas hineinragenden Ende eine seitliche Oeffnung. Je nachdem man nun diese Oeffnung in die Kautschukdurchbohrung oder in den Kolben schiebt, gelingt es, das entnommene Wasser vollständig von der Luft abzuschliessen oder die Communication desselben mit irgend einem Apparate, z. B. dem früher beschriebenen Gassammler *C*, herzustellen. O. Jacobsen [1]) hat sich dieser Vorrichtung bei der Untersuchung der im Meerwasser enthaltenen Luft mit Vortheil bedient.

Für exactere, gasometrische Analysen der in Wasser gelösten Gase verweisen wir auf die von Pettersson [2]) und F. Hoppe-Seyler [3]) construirten Apparate. Im Apparat des Letzteren wird die Austreibung der Gase vermittelst Kochen des Wassers durch die gleichzeitige Anwendung einer Quecksilberluftpumpe unterstützt und vervollständigt.

Preusse und Tiemann haben im Anschluss an die bereits erwähnte gasvolumetrische Prüfung eines bei 12° mit Luft gesättigten Wassers die Menge des darin gelösten Sauerstoffs auch nach den oxydimetrischen Verfahren von Schützenberger und Risler und von Mohr bestimmt und in einem Liter des Wassers

nach Preusse und Tiemann:	nach Schützenberger und Risler:	nach Mohr:
6,57 ccm	6,85 ccm	5,26 ccm Sauerstoff

gefunden. Sie haben ausserdem eine Reihe von in der Natur vorkommenden Wässern nach diesen drei Methoden auf ihren Gehalt an absorbirtem Sauerstoff untersucht. Wir theilen in folgender Zusammenstellung einige der hierbei erhaltenen Zahlen mit:

---

1) Ann. Chem. Pharm. 167, 12 u. 13.
2) Ber. der deutsch. chem. Ges. 22, 1434.
3) Zeitschrift für analyt. Chemie 31, 367.

In 1 Liter Wasser wurden gefunden Cubikcentimeter Sauerstoff von 0° und 760 mm B.	Nach Preusse und Tiemann	Nach Schützenberger und Risler	Nach Mohr
Wasser Nr. XLIII	3,44	4,00	2,80
" " XLIV	3,76	3,68	—
" " XLV	6,32	6,20	5,10
" " XLVI	2,56	2,70	1,12
" " XLVII	3,25	3,80	2,35
" " XLVIII	5,81	6,25	4,92

Aus den vorstehenden Zahlen erhellt, dass die Mohr'sche Methode bedeutend niedrigere Werthe liefert, als die beiden anderen, unter sich ziemlich gut übereinstimmenden Methoden.

Der nach dem Verfahren von Schützenberger und Risler für den Sauerstoffgehalt des bei 12° mit Luft gesättigten Wassers gefundene Werth erweist sich beim Vergleich mit der von Winkler bestimmten Zahl gleichfalls als zu gering. Das Verfahren hat den Nachtheil, dass die Endreaction nicht immer leicht zu erkennen ist; doch ist hervorzuheben, dass der Apparat unschwer von Neuem beschickt werden kann, wenn eine undeutliche Endreaction die Wiederholung eines Versuches wünschenswerth erscheinen lässt. Da bei einmal hergerichtetem Apparat die Ausführung einer Bestimmung nach Schützenberger und Risler sich sehr einfach gestaltet, so dürfte die Anwendung der Methode doch zu empfehlen sein, wenn man nach einander und in kurzer Zeit eine grössere Anzahl vergleichender Sauerstoffbestimmungen in Wasser auszuführen hat, zumal es bei den Resultaten derartiger Bestimmungen meistens mehr auf relative, als auf absolute Richtigkeit ankommt.

Gröbere Fehler können bei dem Verfahren nach Schützenberger und Risler bei zu langsamem Arbeiten durch Diffusion von gelöstem Sauerstoff in die über dem Wasser stehende Wasserstoffatmosphäre entstehen. Roscoe und Lunt[1]) suchten diese Fehlerquelle zu umgehen, indem sie den von uns auf Seite 320 (Fig. 27) abgebildeten Apparat in ein complicirtes Flaschen- und Röhrensystem umwandelten, wodurch aber der Apparat jedenfalls für einfachere Laboratorien ungeeignet geworden ist.

[1]) loc. cit.

Die Methode von Mohr[1]) theilt mit derjenigen von Winkler den Vorzug grosser Einfachheit. Der in einem bestimmten Wasserquantum gelöste Sauerstoff wird in der alkalisch gemachten Flüssigkeit auf eine überschüssige, aber genau bekannte Menge Eisenoxydulhydrat übertragen und der Ueberschuss an Oxydul mit Kaliumpermanganatlösung zurücktitrirt. Die Absorption des gelösten Sauerstoffs durch das Eisenoxydul ist aber weniger prompt als bei Verwendung von Manganoxydul, auch ist der Abschluss des Wassers bezw. der atmosphärischen Luft nicht so vollkommen als bei dem Winkler'schen Verfahren, und ausserdem ein Umfüllen der Wasserprobe in den für den Versuch bestimmten Kolben erforderlich. Wir haben desshalb an Stelle der in in der letzten Auflage dieses Buches beschriebenen Methode von Mohr diejenige von Winkler aufgenommen, welche bei leichter Ausführung zuverlässige und scharfe Resultate giebt, wie das folgende Beispiel illustriren mag.

Ein bei 17⁰ mit Luft gesättigtes Wasser zeigte nach dem titrimetrischen Verfahren von Winkler einen Sauerstoffgehalt von 6,714 und 6,709 ccm in einem Liter Wasser, wie man sieht in fast vollkommener Uebereinstimmung mit dem von Winkler gefundenen Werth von 6,750 ccm.

Verfügt man über eine grössere Anzahl Flaschen von bekanntem Rauminhalt, so kann man in kurzer Zeit eine lange Reihe von Bestimmungen des in Wässern gelösten Sauerstoffs ausführen. Die von Winkler angegebene Modification seines Verfahrens erlaubt auch verunreinigte Wässer, gleichviel welcher Art diese Verunreinigungen sind, auf ihren Sauerstoffgehalt zu prüfen, die man sonst nur nach dem zeitraubenden gasvolumetrischen Verfahren untersuchen könnte.

Schliesslich unterlassen wir nicht, besonders zu betonen, dass aus den Ergebnissen der Sauerstoffbestimmung Schlussfolgerungen irgend welcher Art nur dann gezogen werden können, wenn bei der Entnahme der Wasserproben die S. 40 bis 44 erörterten Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet worden sind.

XXVII. Bestimmung der Färbung des Wassers.

Bei vergleichenden Wasseruntersuchungen ist es zuweilen erwünscht, einen Maassstab für die Intensität der Färbungen ver-

[1]) Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmethoden, S. 220.

schiedener Wässer zu haben und sie in Zahlen ausdrücken zu können.

Die Färbungen der meisten verunreinigten Wässer sind fast immer gelb bis braungelb und haben viel Aehnlichkeit mit denen verdünnter Caramellösungen.

Man kann daher bei der Bestimmung der Färbung eines Wassers eine Caramellösung von bestimmtem Gehalt als Vergleichsflüssigkeit benutzen.

Man stellt zu diesem Zwecke zunächst eine verdünnte Caramellösung dar, welche im Liter die 1 g und im Cubikcentimeter die 1 mg Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthält (siehe Reagentien). Bei Ausführung der Prüfung bringt man 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in eine enge Röhre von farblosem Glase, in welcher diese Flüssigkeitsmenge eine circa 40 cm hohe Schicht einnimmt. Man beobachtet die Färbung, indem man von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht, und stellt mit Hülfe der obigen Caramellösung denselben Farbenton in 250 ccm destillirten Wassers her, welche eine andere, gleich enge Röhre bis zu gleicher Höhe anfüllen.

Es lassen sich unter diesen Bedingungen noch Farbenunterschiede wahrnehmen, welche von 1 bis 2 ccm der Caramellösung herrühren.

Beispiel.

250 ccm Wasser Nr. I zeigten dieselbe Färbung wie 250 ccm destillirtes Wasser, welche man mit 14 ccm der obigen Caramellösung versetzt hatte.

Die Färbung des Wassers entspricht also derjenigen, welche 5,9 Theile Zucker nach der Umwandlung in Caramel 100 000 Theilen Wasser ertheilen.

XXVIII. Bestimmung der Temperatur.

Die Temperatur des Wassers wird mit Hülfe eines in Zehntelgrade eingetheilten, genauen Quecksilberthermometers an Ort und Stelle bestimmt. Man senkt das Thermometer sofort nach der Entnahme in eine grössere Menge des zu prüfenden Wassers. Bei Brunnen wird selbstverständlich das in den Pumpenröhren, bei Leitungen das in den Röhren des Hauses stehende Wasser vorher sorgfältig entfernt. Schöpft man Wasser aus bestimmten Tiefen, so befestigt man das Thermometer im Inneren eines der Sammelgefässe zweckmässig in der Weise, dass man den Stand des Quecksilberfadens bequem von aussen ablesen kann. Man

füllt das betreffende Gefäss unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln, lässt dasselbe an der Entnahmestelle 15 bis 20 Minuten verweilen und notirt unmittelbar nach dem Emporziehen die von dem Thermometer angezeigte Temperatur. Ist ein passendes Sammelgefäss nicht zur Hand, so bedient man sich eines gewöhnlichen, mit Steinen beschwerten Blechgeschirres, in welchem man das Thermometer bis zu der gewünschten Tiefe hinuntersenkt und bis zum Temperaturausgleich hängen lässt.

XXIX. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die in reinen und auch die in verunreinigten natürlichen Wässern befindlichen Mengen gelöster Substanzen sind in der Regel zu gering, um auf das specifische Gewicht dieser Wässer einen erheblichen Einfluss zu üben. Ein Gehalt des Wassers von 10 bis 99 Theilen fester Substanzen in 100000 Theilen giebt sich bei der Bestimmung des spec. Gewichtes durch Erhöhung desselben erst in der vierten Decimale zu erkennen[1]).

Fig. 28.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes ist daher bei der Analyse der gewöhnlichen Grund- und Tagewässer nur selten von Interesse. Dagegen wird sie bei der Untersuchung von Mineralwässern stets ausgeführt.

Soll die Bestimmung des spec. Gewichtes eines Wassers erfolgen, so geschieht dies zweckmässig nach der von R. Fresenius[2]) gegebenen Vorschrift, welche wir daher nahezu wörtlich folgen lassen:

„Man bringt eine Flasche des zu prüfenden Wassers und eine Flasche destillirten Wassers auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. Alsdann füllt man ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 g Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem zu prüfenden Wasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewichte des destillirten Wassers in das Gewicht des zu prüfenden Wassers

[1]) Bei der soeben erläuterten Sachlage darf man bei der Wasseranalyse gewöhnlich auch von dem Abwägen des zu analysirenden Wasserquantums Abstand nehmen und sich mit dem genauen Abmessen desselben begnügen.

[2]) Fresenius, Quantitative chemische Analyse. 6. Auflage. 2, 202 und 204.

dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. Hat man ein 100 ccm-Fläschchen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Pyknometer (Fig. 28), zur Verfügung, so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig darauf, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden, sowie darauf, dass man die Flaschen beim Abtrocknen nicht mit der Hand erwärmt. Am meisten Sicherheit gegen Ungleichheit der Temperatur bieten Pyknometer mit eingeschliffenen Thermometern.

Bei gasreichen Mineralwässern ist diese Methode nicht anwendbar, wenn man nicht zuvor das Wasser von einem Theile der gelösten Gase befreit. Dass man aber dann nicht mehr das wahre specifische Gewicht des Mineralwassers, wie es die Quelle liefert, findet, und dass verschiedene Analytiker zu abweichenden Resultaten kommen müssen, liegt auf der Hand.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes solcher Wässer bedient man sich zweckmässig der in der nebenstehenden Skizze dargestellten Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt (Fig. 29). Ihr Hals geht, wie die Figur zeigt, in eine möglichst gleich weite, etwa 50 mm lange cylindrische Röhre über, welche ein Lumen von 5 bis 6 mm hat und an welcher sich eine eingeätzte Millimeterscala befindet. Die Oeffnung der Flasche muss rund sein, damit sie mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden kann.

Fig. 29.



Man taucht eine solche Flasche, um sie zu füllen, unter den Wasserspiegel, während man behufs Erleichterung des Austrittes der Luft eine enge Glasröhre einschiebt. Die Füllung der Flasche erfolgt alsdann ohne jede Schwierigkeit. Die enge Glasröhre, welche man während der Füllung mehr und mehr heben muss, zieht man schliesslich ganz heraus.

Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden und zu überbindenden Kautschukstopfen auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Es empfiehlt sich, drei bis vier solcher Flaschen zu füllen und jede mit einem Futteral von Pappe zu umgeben. In Ermangelung solcher Flaschen füllt man in gleicher Weise mehrere enghalsige

Medicinflaschen, die mit einer Scala am Halse nicht versehen zu sein brauchen.

Behufs Ermittelung des specifischen Gewichtes stellt man die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, in welches, an dem Stopfen der Flasche befestigt, ein Thermometer taucht. Nach zwölf Stunden kann man sicher sein, dass der Inhalt beider Flaschen dieselbe Temperatur angenommen hat.

Man liest alsdann den Stand des Thermometers und den des zu prüfenden Wassers an der Scala, eventuell unter Zuhülfenahme eines horizontal gerichteten, vertical verschiebbaren, in einiger Entfernung aufgestellten Fernrohres ab, wägt die Flasche sammt Kautschukstopfen auf einer möglichst empfindlichen Wage, nimmt den Stopfen ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis wenig über den Stand, den das geprüfte Wasser inne hatte, trocknet die Flasche sorgfältig ab, lässt sie wieder längere Zeit neben der Flasche stehen, in welcher das Thermometer sich befindet, und entfernt aus dem Halse der Flasche das destillirte Wasser durch Aufsaugen so weit, das die Flasche davon genau bis zu demselben Theilstrich der Scala angefüllt wird, bis zu welchem das geprüfte Wasser reichte. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben ist, setzt man den Kautschukstopfen auf und wägt. Zieht man das Gewicht der mit dem Stopfen versehenen leeren und trockenen Flasche von den beiden, auf die soeben erläuterte Weise erhaltenen Gewichten ab, so ergeben sich die zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des zu prüfenden gasreichen Wassers erforderlichen Factoren."

Wenn man an Stelle der soeben beschriebenen, im ausgezogenen Theile des Halses calibrirten Flaschen enghalsige Medicinflaschen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Wassers anwenden will, so versieht man den Hals der Medicinflaschen mit mehreren schmalen Papierstreifen, zwischen denen nur sehr enge Zwischenräume bleiben, füllt dieselben, bis der untere Meniscus der Flüssigkeit genau mit einem solchen engen Zwischenraume zusammenfällt und verfährt im Uebrigen nach der obigen Vorschrift.

V.

Untersuchung der Mineralwässer.

Bei der Untersuchung der Mineralwässer hat man in erster Linie mit den auch in den gewöhnlichen Grund- und Tagewässern anzutreffenden Salzen (Chloride, Sulfate, Nitrate, Nitrite, Phosphate, Carbonate und Silicate des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums und Eisens), organischen Substanzen und Gasen (Luft, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas) zu rechnen. Mit der Bestimmung dieser Bestandtheile ist jedoch die chemische Untersuchung eines Mineralwassers meistens nicht abgeschlossen, sondern sie kann sich noch auf eine Reihe seltenerer Mineralstoffe erstrecken, von welchen wir an Säuren die Brom-, Jod- und Fluorwasserstoffsäure, die unterschweflige Säure, arsenige Säure und Arsensäure, Borsäure und Titansäure, an Metallen Lithium, Caesium, Rubidium, Baryum, Strontium, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Blei und Kupfer hervorheben. Sind dieselben im Allgemeinen auch nicht selten in Mineralwässern enthalten, so kommen sie darin doch zumeist in so minimalen Mengenverhältnissen vor, dass der quantitative Nachweis der meisten derselben nur bei Verarbeitung sehr beträchtlicher Wassermassen möglich ist und gewöhnlich auf die Bestimmungen von Brom, Jod, Lithium, Mangan, Baryum Strontium und Arsen beschränkt wird.

Wir haben diese Bestimmungen nach den bewährten, von R. Fresenius[1]) beschriebenen Methoden aufgenommen und verweisen für den Fall, dass die Analyse auch auf andere, in Mineralwässern spurenweise vorkommende Elemente ausgedehnt werden sollte, auf die Anleitung zu deren Ermittelung nach dem eben genannten Autor.

[1]) Quant. chem. Analyse, Braunschweig, 6. Aufl., S. 184 u. ff.

Wenn es sich nicht um Controlanalysen bekannter Mineralwässer handelt, deren chemische Beschaffenheit im Allgemeinen schon bekannt ist, sondern um die Untersuchung neu entdeckter Quellen, so geht der quantitativen Analyse eine qualitative voraus. Soweit die allgemeiner vorkommenden Bestandtheile in Frage kommen, genügt dazu die von uns Seite 45 u. ff. gegebene Anleitung. Da man für einen unbedingt sicheren Nachweis der selteneren und gewöhnlich in sehr geringen Mengen vorhandenen Bestandtheile, wie Brom und Jod, gleichwie bei der quantitativen Bestimmung grosse Wassermengen verarbeiten muss, so schreitet man alsbald zur Ausführung der letzteren, indem man genau so verfährt, als ob die fraglichen Stoffe vorhanden wären. Je nachdem das Resultat der Bestimmung positiv oder negativ ausfällt, ergiebt sich ihre Anwesenheit oder Abwesenheit im Wasser. Die Gegenwart einiger Metalle, wie Lithium, Baryum und Strontium, kann aus deren allgemein bekannten Flammenreactionen, mit grösserer Sicherheit aus der spectroskopischen Prüfung[1]) des Abdampfrückstandes geschlossen werden.

Die **Entnahme** des für die Untersuchung bestimmten Wassers erfolgt nach den Seite 40 u. ff. entwickelten Grundsätzen. Man füllt etwa ein Dutzend auf das Sorgfältigste gereinigter Flaschen von 1 bis 5 Liter Inhalt und ein oder zwei in Körbe eingeflochtene, gleichfalls gut gereinigte Schwefelsäureballons, welche mittelst Kautschukstopfen gut verschlossen werden. Wie schon anderwärts bemerkt, ist beim Füllen besonders darauf zu achten, dass das Wasser der Quelle nicht getrübt wird. Nöthigenfalls wird es durch mehrere bereit gehaltene, grosse Faltenfilter in die Flaschen und Ballons gefüllt.

Für die Bestimmungen des specifischen Gewichts, der Gase (Luft) und Kohlensäure werden die bei der Beschreibung der be-

---

[1]) Wenn kein grösseres Spectroskop zur Verfügung steht, kann man sich auch eines Browning'schen Spectroskops mit gerader Durchsicht bedienen, die von der optischen Werkstätte von Schmidt & Haensch, Berlin, im Preise von 20 bis 24 Mk. geliefert werden und für obige Zwecke vollkommen genügen. Die für die Ausführung der spectroskopischen Prüfung erforderliche Uebung eignet man sich durch Vorversuche leicht an. Mit Hülfe eines am Ende befeuchteten, zuvor ausgeglühten Platindrahts bringt man eine Spur der zu prüfenden Substanz in die Spitze einer nichtleuchtenden Flamme vor den passend gestellten Spalt des Spectroskops. Colorirte Abbildungen der Spectra der bei der Mineralwasseranalyse in Betracht kommenden Metalle, Baryum, Strontium, Calcium, Lithium, Cäsium, Rubidium, findet man in den meisten Lehrbüchern der anorg. Chemie und Physik. Näheres über Spectralanalyse findet man bei R. Fresenius, Qualit. Analyse, 16. Auflage, S. 36 u. ff. Braunschweig 1894.

treffenden Methoden bezeichneten und entsprechend vorbereiteten Flaschen gefüllt.

A. Untersuchungen an der Quelle.

Temperatur, Trübung, Färbung, Geruch, Geschmack und Reaction des Wassers werden an der Quelle geprüft.

Von quantitativen Bestimmungen werden diejenigen des Eisenoxydulgehaltes von Stahlwässern und des Schwefelwasserstoffs von Schwefelwässern gleichfalls direct an der Quelle ausgeführt.

Eisenoxydul. In Eisenwässern, welche reich an Eisenoxydul, klar und frei von Schwefelwasserstoff sind, kann dieses mittelst einer stark verdünnten Kaliumpermanganatlösung direct gemessen werden.

500 ccm des Wassers werden in einen Kolben abgemessen, dieser auf ein Stück weisses Papier gestellt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure so viel von einer gegen $^1/_{100}$ norm. Oxalsäurelösung oder Eisenoxydulsalzlösung frisch eingestellten Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis bleibende Röthung eingetreten ist. Der Versuch wird mehrmals wiederholt und möglichst schnell ausgeführt, weil sich Eisenoxydul in Berührung mit Luft rasch oxydirt. Da man von einer so stark verdünnten Kaliumpermanganatlösung jedenfalls einiger $^1/_{10}$ Cubikcentimeter zur Hervorbringung einer deutlichen Röthung bedarf, so bringt man für diese eine Correctur an in der Weise, dass man eine gleich grosse Menge frisch ausgekochten und wieder abgekühlten, angesäuerten, destillirten Wassers mit so viel der Chamäleonlösung versetzt, dass die gleiche Färbung wie bei der Eisenbestimmung erzielt wird. Die hierfür nöthige Menge wird von der für die Eisenoxydultitration verbrauchten Menge Kaliumpermanganatlösung abgezogen.

Die Berechnung ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass durch diejenige Menge der Kaliumpermanganatlösung, welche einem Cubikcentimeter $^1/_{100}$ norm. Oxalsäure- oder Eisenoxydullösung entspricht, 0,00072 g Eisenoxydul (0,00056 g Eisen) angezeigt werden.

Schwefelwasserstoff wird am besten an der Quelle nach dem Seite 227 beschriebenen Verfahren von Dupasquier-Fresenius maassanalytisch bestimmt[1]).

---

[1]) Siehe auch unten Seite 352. In dem Wasser warmer Schwefelquellen wird der Schwefelwasserstoff erst nach dem Erkalten des Wassers gemessen.

B. Untersuchungen im Laboratorium.

Die für die einzelnen Bestimmungen erforderlichen Wassermengen bemisst man je nach dem voraussichtlich höheren oder geringeren Gehalt der Bestandtheile grösser oder kleiner. Der Gang der Untersuchung richtet sich nach den vorhandenen Bestandtheilen und wird im Allgemeinen in der hierunter stehenden Reihenfolge vorgenommen.

Bestimmung des Gesammtrückstandes.

Der Gesammtrückstand wird in 300 oder mehr Cubikcentimeter Wasser unter Beobachtung der Seite 71 empfohlenen Vorsichtsmaassregeln festgestellt.

Bestimmungen von Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium.

Der Gehalt an Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium kann nach der Seite 77 und 103 gegebenen Anleitung ermittelt werden. Sehr geringe Mengen von Eisen werden am besten colorimetrisch bestimmt. Enthält ein Mineralwasser auch Mangan in wägbaren Mengen, was häufig der Fall ist, sowie Phosphorsäure, so verfährt man zur Trennung und Bestimmung von Kieselsäure, Eisen, Aluminium und Mangan wie folgt:

Kieselsäure. Einige Liter des Wassers, mit Salzsäure gut angesäuert, werden in einer oder mehreren geräumigen Platinschalen[1]) zur staubigen Trockne eingedampft und in dem Rückstande zunächst die Kieselsäure nach Seite 77 bestimmt. Beim Verflüchtigen der Kieselsäure mit Fluorwasserstoffsäure bleibt häufig ein geringer Rückstand, meist aus Baryumsulfat (und auch Titansäure) bestehend, zurück, dessen Gewicht von dem für die Kieselsäure durch Wägung erhaltenen in Abzug zu bringen ist.

Eisen. Der durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Filtriren von der Kieselsäure getrennte Theil des Abdampfrück-

---

Es geschieht dies durch Kühlen der mit dem Schwefelwasserstoffwasser vollständig angefüllten, gut verschlossenen Flasche in fliessendem Wasser.

[1]) Werden Porcellanschalen benutzt, so muss auf die Bestimmung der Thonerde verzichtet werden.

standes wird mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak übersättigt und erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak fast verschwunden ist. Der manganhaltige Niederschlag von Eisen- und Aluminiumoxydhydrat bezw. -Phosphat wird auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit destillirtem Wasser stark verdünnt und mit stark verdünnter Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Die letztere wird in kleinen Portionen, zuletzt tropfenweise zugefügt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht wieder löst. Ist die Flüssigkeit undurchsichtig geworden und klärt sich auch beim längeren Stehen nicht wieder auf, so wird sie zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag setzt sich rasch ab, wird filtrirt und ausgewaschen und ist nun vollständig manganfrei. Das Filtrat wird mit Ammoniak geprüft, ob sämmtliches Eisen ausgefällt worden ist, ein etwa von Neuem entstehender Niederschlag abfiltrirt und in gleicher Weise wie die Hauptfällung behandelt. Im Filtrat befindet sich sämmtliches Mangan, sowie die Salze der Erdalkalien und Alkalien.

Der abfiltrirte Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Eisen- und Aluminiumhydroxyd und enthält gewöhnlich auch Phosphate dieser Metalle. Zur Trennung von Eisen und Aluminium löst man den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und etwas Wasser, giebt chemisch reines, weinsaures Kali hinzu, versetzt mit Ammoniak und fällt das Eisen mit Schwefelammon als Eisensulfür. Man nimmt die Fällung in einem Kölbchen vor, welches mit Wasser bis zum Halse angefüllt und gut verschlossen wird. Zum vollständigen Absetzen des Eisensulfürs stellt man es bei Seite, bis die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen klar und gelb, nicht grünlich erscheint. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit Wasser, welchem Schwefelammon, und in der ersten Zeit des Auswaschens auch etwas Salmiak zugesetzt worden ist, möglichst rasch aus, wobei das Filter mit einem Uhrglase stets bedeckt gehalten wird, um eine Oxydation des Eisensulfürs zu Ferrosulfat zu verhindern. Den ausgewaschenen Niederschlag übergiesst man in einem Becherglase sammt Filter mit rauchender Salzsäure, giebt etwas Wasser hinzu und erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist, filtrirt durch ein aschefreies Filterchen, äschert die Filter ein, behandelt deren Asche mit Salzsäure, verdünnt die salzsauren Lösungen mit Wasser, setzt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu, fällt das Eisen mit Ammoniak und wägt es nach dem Glühen als Oxyd (Fe_2O_3). Zur Controle kann man das geglühte Eisenoxyd in rauchender Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure

lösen und das Gewicht eines etwaigen, aus Kieselsäure bestehenden Rückstandes von dem Gewicht des Eisenoxyds abziehen, oder man kann das Eisen nach Seite 79 nochmals titrimetrisch bestimmen.

Aluminium. Zur Bestimmung der Thonerde wird die vom Eisensulfür abfiltrirte Schwefelammoniumlösung unter Zusatz einer thonerdefreien Sodalösung[1]) in einer Platinschale eingedampft, mit einer geringen Menge Salpeter zur Zerstörung der Weinsäure geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser unter Zuhülfenahme eines Glasstabes in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure angesäuert, filtrirt und mit Ammoniak wie beim Eisen gefällt. Sehr oft enthalten die Mineralwässer so viel Phosphorsäure, dass alle Thonerde als Phosphat erhalten wird und in der vom Aluminiumphosphatniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit noch Phosphorsäure nachgewiesen werden kann. Wäre das Letztere nicht der Fall, so würde die Thonerdefällung wieder gelöst und unter Zusatz von einer Spur phosphorsauren Ammoniums nochmals gefällt werden.

Das Gewicht des geglühten Aluminiumphosphats, mit 0,418 multiplicirt ($Al_2O_3 : 2\ AlPO_4 = 102 : 244 = 0{,}418$), ergiebt das entsprechende Gewicht der Thonerde.

Mangan. Das sämmtliches Mangan enthaltende, von dem gemeinsamen Niederschlage von Eisenoxyd und Thonerde getrennte ammoniakalische Filtrat wird, mit Salzsäure angesäuert, auf ein geeignetes Volum eingeengt, mit Ammoniak annähernd neutralisirt und mit gelbem Schwefelammonium in einem Kölbchen versetzt, welches bis in den Hals aufgefüllt, gut verkorkt und während 24 Stunden bei Seite gestellt wird. Hat sich nach dieser Zeit der entstandene Niederschlag klar abgesetzt, so wird er auf einem Filter gesammelt und mit Wasser, welches Schwefelammonium und in der ersten Zeit des Auswaschens auch Salmiak enthält, ausgewaschen, wobei der Trichter mit einem Uhrglase stets bedeckt gehalten wird. Der Niederschlag wird sammt Filter in einem Becherglase mit Salzsäure, dann mit Wasser übergossen und erwärmt, so lange der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt wird, die Lösung abfiltrirt, das Filter nachgespült, das salzsaure Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammoniumlösung in gleicher Weise wie oben das Mangan nochmals gefällt und ausgewaschen.

---

[1]) Eine solche wird durch Sättigen einer Sodalösung mit Kohlensäure und Abfiltriren nach längerem Stehen erhalten.

Das so gewonnene Schwefelmangan wird getrocknet, in einen gewogenen Rose'schen Tiegel nebst der Filterasche gebracht, mit reinem, beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtigen Schwefelpulver überstreut und durch den Tiegel ein Strom mittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Wasserstoffgases geleitet. Ist aus dem Apparate sämmtliche Luft durch Wasserstoff verdrängt, so erhitzt man unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoffgas den Tiegel, zuerst gelinde, dann bis zu starker Rothgluth. Man lässt den Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das Mangan als Mangansulfür. Das für Schwefelmangan gefundene Gewicht, mit 0,632 multiplicirt (Mn : Mn S = 55 : 87 = 0,632), ergiebt das Gewicht des Mangans.

Ist für eine genaue Manganbestimmung die zu den eben beschriebenen Versuchen angewandte Wassermenge zu gering gewesen, so benutzt man dafür den bei der Bestimmung von Baryum und Strontium erhaltenen Manganniederschlag (Seite 343).

Calcium und **Magnesium** werden entweder in einer neuen Portion Wassers, oder in der vom Mangansulfür abfiltrirten, schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit bestimmt. Im letzteren Falle wird mit Salzsäure stark angesäuert, erhitzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, und von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Ist das Wasser an Calcium und Magnesium sehr reich, so benutzt man für deren Bestimmung nur einen aliquoten Theil von dem oben erhaltenen Filtrat und verfährt im Uebrigen nach der Seite 103 gegebenen Vorschrift. Sind Baryum und Strontium in wägbaren Mengen vorhanden, so zieht man ihr Gewicht von dem des Calciums ab.

Bestimmungen von Baryum, Strontium, Lithium, Jod und Brom.

Für die quantitative Ermittelung dieser in Mineralwässern meist in geringen Mengen vorkommenden Bestandtheile ist die Verarbeitung eines grösseren Wasserquantums erforderlich. Man benutzt hierzu den Inhalt eines mit dem zu untersuchenden Mineralwasser gefüllten Schwefelsäureballons und verfährt nach R. Fresenius in nachstehender Weise:

Die genau abgemessene Wassermenge von ca. 50 Litern wird in einem verzinnten Kupferkessel auf etwa 4 Liter eingedampft. Ist das Wasser ein alkalisches, d. h. enthält es Bicarbonate der Alkalien, so tritt während des Eindampfens von selbst alkalische Reaction des Wassers ein. Ist das nicht der Fall, ist das Wasser

sonach ein salinisches, so setzt man so viel reine Soda hinzu, dass es stets stark alkalisch reagirt. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird filtrirt und der Rückstand wiederholt mit kochend heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis Lithium in demselben spectroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist. Filtrat und Waschwässer, welche alles Lithium, Jod und Brom enthalten, werden für deren spätere Bestimmung zunächst bei Seite gestellt.

Baryum und **Strontium**[1]). Der im Wasser unlösliche Rückstand besteht aus Carbonaten und Hydraten der Erdalkalien und Schwermetalle. Der sorgfältig gesammelte Rückstand wird mit Wasser übergossen, mit Salzsäure gut angesäuert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und zur staubigen Trockne eingedampft. Die löslichen Bestandtheile des Abdampfrückstandes nimmt man in Wasser unter Zugabe von etwas Salzsäure auf und filtrirt von dem unlöslichen Theile ab. Dieser besteht vorzugsweise aus Kieselsäure (Titansäure) und enthält neben Baryumsulfat noch geringe Mengen von Strontiumsulfat und eventuell auch Calciumsulfat und Bleisulfat. Die Kieselsäure wird durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure verflüchtigt, die zurückgebliebenen Sulfate mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, die darin unlöslichen Carbonate auf dem Filter gut ausgewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung etwa vorhandenen Bleies gesättigt. Man filtrirt ab, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, dampft die Flüssigkeit auf ein geringes Volum ein, filtrirt durch ein kleines Filterchen und fällt die Erdalkalien mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Durch Zusatz von Alkohol wird die Fällung vervollständigt. Man lässt die Sulfate absitzen und bringt sie auf ein Filterchen.

In dem salzsauren Filtrat von der Kieselsäure ist die Gesammtmenge des Kalkes und der Magnesia, zum Theil auch Strontium und Spuren von Baryum enthalten. Man entfernt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf ca. 60° erwärmte Lösung etwa vorhandenes Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer etc., verjagt den Schwefelwasserstoff im Filtrat und entfernt Eisen und Aluminium mit Ammoniak, Mangan durch Fällen mit Schwefelammonium in der bereits Seite 341 erläuterten Weise. Nachdem im Filtrat der

---

[1]) Das bei der Analyse von Mineralwässern häufig zu beobachtende Vorkommen von Baryum und Strontium neben einem Gehalt an Schwefelsäure darf nicht befremden, da die Sulfate dieser beiden Metalle in Wasser, wenn dieses reichliche Mengen gelöster Salze enthält, keineswegs unlöslich sind.

Ueberschuss an Schwefelammonium durch Ansäuern mit Salzsäure, Erhitzen und Abfiltriren des Schwefels beseitigt worden ist, wird die mässig verdünnte Lösung der Erden mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss längere Zeit im Dampfbade erwärmt. Die gefällten Carbonate werden auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung concentrirt und in einem Kölbchen vollends zur Trockne eingedampft. Man trocknet die Nitrate scharf durch Erhitzen des Kölbchens auf etwa 140° und löst das Calciumnitrat in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether. Das Strontiumnitrat bleibt nebst Spuren von Baryum- und Calciumnitrat ungelöst. Man löst in etwas Wasser, dampft die Lösung in einem Platinschälchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure ein und vereinigt den Rückstand mit den schon früher erhaltenen, auf einem Filterchen gesammelten Sulfaten von Baryum, Strontium und spurenweise vorhandenem Calcium. Man wäscht sie auf dem Filterchen so lange mit Ammonsulfatlösung (1:4), in welcher Calciumsulfat sich ziemlich leicht löst, aus, als das Ablaufende mit Ammoniumoxalat auf Kalk reagirt.

Auf dem Filterchen hat man nun sämmtliches Baryum und Strontium als Sulfate. Zu ihrer Trennung verfährt man folgendermaassen: An die Abflussröhre des Trichterchens setzt man ein kurzes Stück Gummischlauch, verschliesst diesen mit einem Quetschhahn, übergiesst die Sulfate auf dem Filter mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung und lässt an einem warmen Orte längere Zeit stehen. Hierbei wird Strontiumsulfat in Strontiumcarbonat verwandelt, während Baryumsulfat unverändert bleibt. Man lässt nun die Ammonsalzlösung abfliessen, wäscht mit Wasser nach und zieht in dem Rückstande das Strontium mit ganz verdünnter Salzsäure vollständig aus. Das Baryumsulfat wird getrocknet, geglüht und gewogen. Im salzsauren Filtrat fällt man das Strontium mit Schwefelsäure unter Zugabe von Alkohol, bringt das Sulfat auf ein Filter, trocknet, glüht und wägt.

Der Gehalt an Baryum ergiebt sich, wenn man das Gewicht des gefundenen Baryumsulfats mit **0,588** multiplicirt ($Ba : BaSO_4 = 137 : 233 = 0,588$).

Der Gehalt an Strontium ergiebt sich, wenn man das Gewicht des gefundenen Strontiumsulfats mit **0,4763** multiplicirt ($Sr : SrSO_4 = 87,3 : 183,3 = 0,4763$).

Man überzeugt sich durch die spectroskopische Prüfung der geglühten Sulfate davon, dass ihre Trennung vollständig gelungen ist.

Die Bestimmungen von **Jod**, **Brom** und **Lithium** bewerkstelligt man in der von den unlöslichen Carbonaten getrennten Flüssigkeit nebst deren Waschwässern (Seite 343).

Man dampft die alkalisch reagirenden Flüssigkeiten in einer Porcellanschale so weit ein, bis der Rückstand eine feuchte Salzmasse darstellt. Diese wird unter reichlichem Zusatz von Alkohol von 96 Proc. zerrieben, filtrirt, der salzige Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht und filtrirt, den vereinigten alkoholischen Filtraten zwei Tropfen starker Kalilauge zugesetzt und der Alkohol durch Abdestilliren entfernt. Der Destillationsrückstand wird wieder in etwas Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat wieder zur feuchten Salzmasse eingeengt und von Neuem mit Alkohol in der obigen Weise behandelt. Nachdem auch jetzt wieder der Alkohol abdestillirt worden ist, wird der Rückstand zum dritten Male auf die eben beschriebene Weise behandelt[1]). So gelingt es, eine alkoholische Lösung zu erhalten, welche neben wenig Chlor sämmtliches Brom und Jod als Alkalisalz enthält. Man dampft die Lösung unter nochmaligem Zusatz von zwei Tropfen Kalilauge in einer Platinschale zur Trockne ein, setzt noch zwei Tropfen der Kalilauge und einige Körnchen Salpeter hinzu, trocknet und glüht gelinde zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanzen. Bei stärkerem Glühen können beträchtliche Verluste an Jod eintreten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die wasserhelle Lösung in eine ca. 150 bis 200 ccm fassende, weisse Stöpselflasche mit sehr gut eingeschliffenem Glasstopfen, unter sorgfältigem Nachspülen von Schale und Filterchen[2]) mit destillirtem Wasser, filtrirt.

Jod. Man verdünnt auf etwa 40 ccm und säuert mit einer Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure[3]) an. Durch die salpetrige Säure wird das Jod, nicht aber das Brom oder Chlor aus der Wasserstoffverbindung in Freiheit gesetzt. Man fügt nun circa 10 ccm reinen Schwefelkohlenstoff (siehe Reagentien) hinzu, setzt den Glasstopfen gut ein, schüttelt längere Zeit gut um und lässt absitzen. Der Schwefelkohlenstoff erscheint durch das aufgenommene Jod violett gefärbt. Die wässerige Flüssigkeit wird von dem schwereren Schwefelkohlenstoff in eine nicht zu kleine

[1]) Die hierbei gewonnenen Rückstände werden für die Lithiumbestimmung sorgsam aufbewahrt.

[2]) Dasselbe wird getrocknet, verascht und mit den für die Lithiumbestimmung zurückgestellten Rückständen vereinigt.

[3]) Durch Einleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäure bis zur Sättigung hergestellt (siehe Reagentien).

Kochflasche mit Hülfe eines Glasstabes abgegossen. Zu dem Schwefelkohlenstoff giebt man etwas Wasser, schüttelt gut durch, lässt absetzen, giesst das Wasser wieder in die Kochflasche und wiederholt das Auswaschen des Schwefelkohlenstoffs in dieser Weise mit kleinen Portionen Wassers so lange, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Dem wässerigen Inhalte der Kochflasche setzt man nochmals etwas von der Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, sowie 10 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt wieder tüchtig durch, giesst die Flüssigkeit vom Letzteren in eine zweite Kochflasche ab und wäscht wie oben mit Wasser. In gleicher Weise wird auch der Inhalt der zweiten Kochflasche mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und hiermit fortgefahren, bis dieser kaum mehr gefärbt erscheint. Man sammelt nun den Schwefelkohlenstoff der Kochflaschen auf einem genässten Filter, wäscht ihn so lange mit Wasser aus, als das ablaufende Wasser sauer reagirt, setzt dann den Trichter auf die Glasstöpselflasche, durchbohrt das Filter und lässt den Schwefelkohlenstoff zu der ersten Portion hinzufliessen. Man hat nun sämmtliches Jod, in Schwefelkohlenstoff gelöst, in der Stöpselflasche, in welcher es mit Hülfe einer stark verdünnten Thiosulfatlösung von bekanntem Titer unter Zusatz von 15 ccm Natriumbicarbonatlösung gemessen wird.

Für die Titration des Jods braucht man die folgenden Lösungen:

1) Eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt.

   Man löst genau 0,5 g reines, bei 180° getrocknetes, jodsäurefreies Jodkalium zu 1 Liter. In 50 ccm der Lösung sind 0,0191 g Jod enthalten.

2) Eine Natriumthiosulfatlösung.

   Man löst annähernd genau 1,3 g des reinen, krystallisirten Salzes in 1 Liter Wasser.

3) Eine Natriumbicarbonatlösung.

   Man löst 1 g doppeltkohlensaures Natron in 1 Liter kalten Wassers und setzt der Lösung drei Tropfen Salzsäure zu.

Fresenius bestimmt den Wirkungswerth der Natriumthiosulfatlösung in folgender Weise:

Aus 50 ccm der Jodkaliumlösung wird das Jod mittelst der Auflösung der salpetrigen Säure in Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit reinem Schwefelkohlenstoff genau in der oben geschilderten Weise ausgeschüttelt. Zu der Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff fügt man 15 ccm der Natriumbicarbonatlösung hinzu und lässt unter Umschütteln so viel von der Natriumthio-

sulfatlösung zufliessen, bis die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffs eben verschwindet. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung entspricht dem Jodgehalt von 50 ccm der Jodkaliumlösung oder 0,0191 g Jod.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse ist danach sehr einfach und ergiebt sich aus folgendem

Beispiel.

Der Inhalt eines Ballons von 46,3 Liter Mineralwasser wurde in der obigen Weise behandelt und lieferte eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche 74,4 ccm einer Natriumthiosulfatlösung zur Titration des Jods erforderte. Die in der beschriebenen Weise ausgeführte Einstellung der Natriumthiosulfatlösung hatte ergeben, dass 28,6 ccm derselben 50 ccm der obigen Jodkaliumlösung bezw. 0,0191 g Jod entsprachen. Demnach waren in 46,3 Liter Mineralwasser enthalten:

$$28{,}6 : 0{,}0191 = 74{,}4 : x;\ x = 0{,}0497 \text{ g Jod.}$$

In 100000 Theilen des Wassers waren sonach enthalten:

$$\frac{0{,}0497 \times 100}{46{,}3} = 0{,}1073 \text{ Theile Jod}$$

oder in 1000 Theilen = 0,001073 Theile Jod.

Brom. In den wässerigen Flüssigkeiten, welche man beim Ausschütteln des Jods mit Schwefelkohlenstoff erhält, ist noch alles Brom neben Chlor enthalten. Man sammelt sie, giebt Salpetersäure und Silbernitrat hinzu, lässt den Niederschlag gut absitzen, bringt ihn auf ein Filterchen[1]), auf welchem er gut ausgewaschen wird, spritzt ihn möglichst vollkommen in ein Schälchen, extrahirt das Filter mit heissem Ammoniak, verdunstet dieses in einem gewogenen Porcellantiegel, spült den Niederschlag vom Schälchen mit möglichst wenig Wasser vollständig in den gleichen Tiegel, verdunstet das Wasser, erhitzt den Tiegel bis zum Schmelzen des Niederschlages und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Hierauf löst man den geschmolzenen und gewogenen Niederschlag von Chlor-Bromsilber mit einem Platinspatel von dem Tiegel los, bringt ihn in eine vorher genau gewogene, leichte Kugelröhre von schwer schmelzbarem Kaliglas und wägt wieder. Nun leitet man durch die Kugelröhre, die passend auf einem Drahtdreieck aufliegt, einen langsamen Strom reinen, trockenen Chlorgases, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt ihn zuweilen leicht um. Nach etwa einer halben Stunde lässt man die

[1]) Das Filtrat wird nebst den Waschwässern mit Salzsäure versetzt, das Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat für die Bestimmung des Lithiums zurückgestellt.

Röhre im Exsiccator erkalten und wägt. Man erhitzt den Silberniederschlag alsdann nochmals einige Zeit im Chlorstrome, wägt wieder und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis Gewichtsconstanz eintritt. Sämmtliche Wägungen sind mit der grössten Sorgfalt auszuführen.

Berechnung: Durch das Chlor wird das Brom verdrängt und somit alles Bromsilber in Chlorsilber verwandelt. Aus der Gewichtsabnahme des Chlor-Bromsilbers nach der Verdrängung des Broms durch Chlor berechnet sich das Gewicht des Broms.

187,42 Theile Bromsilber liefern 143,03 Theile Chlorsilber; die Differenz beträgt 44,39 Theile. Bezeichnet man die Gewichtsabnahme mit a, so erfährt man das Gewicht des Bromsilbers x nach der Gleichung

$$a : x = 44{,}39 : 187{,}42.$$

Da man für die Brombestimmung nur einen aliquoten Theil des Gesammtniederschlages von Brom- und Chlorsilber verwendet, so wird die in dem aliquoten Theil gefundene Menge Bromsilbers für die Gesammtmenge berechnet und das Ergebniss dieser Berechnung mit 0,425 ($Br : AgBr = 79{,}76 : 187{,}42 = 0{,}425$) multiplicirt, wodurch man den Bromgehalt des zu der Analyse verbrauchten Wasserquantums erfährt.

Beispiel.

Der Inhalt eines Ballons von 46,3 Litern Mineralwasser, in welchem Jod, Brom und Lithium zu bestimmen waren, wurde in der vorgeschriebenen Weise behandelt. Der Gesammtniederschlag an Brom-Chlorsilber wog 0,2174 g, die in die Kugelröhre übergeführte Menge betrug 0,2168 g. Im Chlorstrome bis zur Gewichtsconstanz geschmolzen, betrug die Gewichtsabnahme derselben 0,0355 g. Somit waren nach Proportion:

$$44{,}39 : 187{,}42 = 0{,}0355 : x;\ x = 0{,}1499,$$

in der mit Chlor behandelten Portion des Niederschlages 0,1499 g Bromsilber enthalten, in der Gesammtmenge des Chlor-Bromsilbers danach:

$$0{,}2174 : 0{,}2168 = y : 0{,}1499;\ y = 0{,}1503,$$

0,1503 g Bromsilber enthalten.

Die für die Analyse verbrauchte Wassermenge von 46,3 Litern enthielt folglich:

$$0{,}1503 \times 0{,}425 = 0{,}06387 \text{ g Brom.}$$

100 000 Theile des Wassers enthielten also

$$\frac{0{,}06387 \times 100}{46{,}3} = 0{,}13796 \text{ Theile Brom,}$$

oder in 1000 Theilen = 0,00138 Theile Brom.

Lithium. Die bei der Behandlung des Abdampfrückstandes des Ballons Wasser mit Alkohol erhaltenen Salzrückstände, sowie das vom Silber befreite Filtrat von dem Chlor-Bromsilbernieder-

schlage (siehe die Anmerkungen Seite 345 und 347), werden vereinigt, mit Salzsäure gut angesäuert und filtrirt. Enthält das Wasser, nach der Stärke der Spectralreaction zu schliessen, nicht sehr wenig Lithium, so verwendet man von dem salzsauren Filtrat nur die Hälfte[1]) für dessen quantitative Bestimmung.

Man verdampft den für die Lithiumbestimmung abgemessenen Theil des Filtrates, eventuell dessen Gesammtmenge, fast bis zur Trockne, zerreibt den Rückstand mit viel absolutem Alkohol, filtrirt und kocht ihn so lange mit kleinen Portionen absoluten Alkohols aus, bis die salzigen Rückstände kein Lithiumspectrum mehr liefern. Man kocht nun nochmals mit Alkohol aus, verdunstet denselben und überzeugt sich noch weiterhin durch die spectralanalytische Prüfung seines Abdampfrückstandes, dass in den ausgekochten Salzmengen kein Lithium mehr enthalten ist. Die alkoholischen Auszüge werden filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure gelöst, zur feuchten Salzmasse eingeengt und diese wieder wie oben mit kleinen Portionen Alkohols so lange extrahirt, als dieser Lithium aufnimmt. Nachdem der Alkohol der vereinigten Auszüge neuerdings abgetrieben worden ist, wird der Rückstand nochmals in der obigen Weise behandelt und dieses Mal der Lithiumgehalt mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether erschöpft. Nachdem von der alkoholisch-ätherischen Lösung Alkohol und Aether abdestillirt worden sind, wird der Rückstand im Destillirkolben unter Zusatz von etwas Salzsäure in wenig Wasser gelöst und in einer Schale die Lösung zur Trockne verdampft. Man

---

[1]) Die andere Hälfte kann zum Nachweis von Arsen und Bor benutzt werden. In der auf etwa 60° erwärmten Flüssigkeit wird Arsen durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen ausgefällt, dieses auf einem Filterchen gesammelt, in einem Schälchen durch Uebergiessen mit etwas rauchender Salpetersäure und Abdampfen derselben zu Arsensäure oxydirt, in Wasser gelöst und im Marsh'schen Apparat geprüft.

In der vom Schwefelarsen abfiltrirten Flüssigkeit wird der Schwefelwasserstoff verjagt, mit Soda schwach übersättigt und eingedampft. Ein kleiner Theil des Rückstandes wird in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach übersättigt. Taucht man in diese Lösung einen Streifen Curcumapapier und trocknet ihn bei 100°, so erscheint der eingetauchte Theil des Papierstreifens bei Gegenwart von Borsäure braunroth. Durch Befeuchten mit etwas verdünnter Sodalösung geht die braunrothe Färbung in eine schwärzlichblaue bis grüne über, die beim Befeuchten mit verdünnter Salzsäure sich wieder in die braunrothe verwandelt. Der grössere Theil des Abdampfrückstandes wird in einem Porcellanschälchen mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, Alkohol zugesetzt, etwas erwärmt und dann angezündet. Beim ersten Auflodern, sowie beim Umrühren mit einem Glasstabe erscheinen die Flammenränder bei Gegenwart von Borsäure gelbgrün.

löst nun in Wasser, setzt zur Abscheidung etwa in Spuren vorhandener Phosphorsäure zwei Tropfen Salzsäure hinzu, versetzt mit reiner Kalkmilch (siehe Reagentien) in geringem Ueberschuss, kocht und filtrirt. Der zum grösseren Theil aus Magnesiumhydrat bestehende Niederschlag wird mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, als er die Lithiumreaction giebt. Das Filtrat nebst den Waschwässern wird mit Ammoniak und Ammonoxalat versetzt, der Niederschlag gut ausgewaschen, geglüht, in Salzsäure gelöst, eingedampft und der Rückstand auf Lithium geprüft. Erscheint die Lithiumlinie, so wird er wieder in Wasser aufgenommen und mit Ammoniak und Ammonoxalat von Neuem gefällt. Das vom Calciumoxalatniederschlage getrennte Filtrat wird zur Trockne verdampft, dann werden die Ammonsalze durch Erhitzen entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst und die Behandlung mit Kalkmilch und Ammoniumoxalat unter Verwendung kleiner Reagentienmengen wiederholt. Nachdem die Ammonsalze aufs Neue verjagt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure abgedampft worden ist, löst man ihn wieder in Wasser und dampft ihn mit einer hinreichenden Menge reinen Natriumphosphats unter Zusatz von so viel Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, wiederum zur Trockne ab. Der Rückstand wird mit so viel Wasser, als zur Lösung seiner wasserlöslichen Bestandtheile genügt, übergossen, das gleiche Volum Ammoniak zugefügt, einige Zeit digerirt, während 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen und hierauf der Niederschlag, aus wasserhaltigem Lithiumphosphat ($Li_3PO_4 + \frac{1}{2} H_2O$) bestehend, auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt. In kaltem Wasser ist er schwer, schwerer in ammoniakhaltigem Wasser löslich. Man wäscht ihn auf dem Filter mit 5procentigem Ammoniak aus, dampft Filtrat und Waschwässer ein und behandelt den Rückstand mit Ammoniak, wobei nochmals etwas Lithiumphosphat erhalten werden kann. Man fährt in dieser Behandlung des Filtrats bezw. dessen Abdampfrückstandes mit Ammoniak so lange fort, bis sich dieser in verdünntem Ammoniak vollkommen löst. Alsdann enthält er kein Lithiumphosphat mehr. Der Niederschlag von Lithiumphosphat wird auf dem Filter bei 100° bis zum Eintritt von Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen. Beim Trocknen verwandelt er sich in das wasserfreie Salz Li_3PO_4.

Multiplicirt man das Gewicht des getrockneten Niederschlages mit **0,181** ($Li_3 : Li_3PO_4 = 21 : 116 = 0,181$), so erfährt man den Lithiumgehalt der zu dessen Bestimmung verwandten Wassermenge.

Bestimmungen von Kalium, Natrium und Ammoniak.

Die beiden ersteren werden in einer grösseren Portion des Wassers gemeinsam nach der Seite 108 gegebenen Vorschrift bestimmt. Ist Lithium zugegen, so wird sein Gewicht von dem des Natriums abgezogen. Die Bestimmung des Ammoniaks wird in einer besonderen Probe nach einer der von uns Seite 112 u. ff. mitgetheilten Methoden ausgeführt.

Bestimmung von Chlor.

Der Gehalt eines Mineralwassers an Chlor wird nach einer der drei beschriebenen Methoden (siehe Seite 143) ermittelt. Sind in dem Wasser auch Brom und Jod zugegen, so fällt man in einer mit Salpetersäure angesäuerten Portion die Halogene und berechnet für den gewogenen Gesammtniederschlag den Antheil an Brom- und Jodsilber nach den Ergebnissen der Brom- und Jodbestimmung, welcher von dem Gesammtgewicht abgezogen wird. Die Differenz entspricht dem Gewicht des Chlorsilbers, aus welchem sich dasjenige des Chlors ergiebt.

Bestimmungen von Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Thioschwefelsäure, Salpetersäure (salpetriger Säure), Kohlensäure, Phosphorsäure und Arsensäure.

Diese Bestimmungen werden in besonderen Portionen Wassers nach den in den voranstehenden Capiteln beschriebenen Methoden unter Verwendung der daselbst als geeignet bezeichneten Wassermengen ausgeführt.

Die **Schwefelsäure** kann in Schwefelwasserstoffwässern nur in Proben bestimmt werden, welche entweder an der Quelle angesäuert und sofort ausgekocht wurden, oder in solchen, in welchen der Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer abgemessenen Menge Cadmiumnitratlösung gleich bei der Entnahme des Wassers gebunden worden ist.

Für die Bestimmung der **Arsensäure** werden mindestens 20 Liter Wasser verwendet. Die passend concentrirte, mit Salzsäure angesäuerte und erwärmte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und das Arsensulfür in pyroarsensaure Magnesia verwandelt nach dem Seite 140 beschriebenen Verfahren.

Der Gehalt eines Mineralwassers an **freier Kohlensäure** (siehe deren Bestimmung Seite 243) wird gewöhnlich in Cubikcentimetern des Gases ausgedrückt. Da 1 Liter Kohlensäure von 0⁰ unter Normaldruck 1,9707 g wiegt, 1 g Kohlensäure somit einen Raum von 507,6 ccm einnimmt, so hat man mit letzterer Zahl das in Grammen ausgedrückte, gefundene Gewicht der freien Kohlensäure zu multipliciren, um deren Volum bei 0⁰ und 760 mm Barometerstand zu erfahren.

Schwefelwasserstoff wird — wie oben bemerkt — am besten titrimetrisch mit Jod nach dem Verfahren von Dupasquier-Fresenius an der Quelle ermittelt. Kommt es darauf an, den freien und den an Metall gebundenen Schwefelwasserstoff getrennt zu bestimmen, so wird in einer angesäuerten Wasserprobe zunächst die Gesammtmenge bestimmt. In einer anderen Probe wird der freie Schwefelwasserstoff durch stundenlanges Hindurchleiten von reinem, in Kalilauge gewaschenem Wasserstoffgas verdrängt und in der nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechenden Flüssigkeit der gebundene nach dem Ansäuern mit Jodlösung gemessen. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergiebt sich der Gehalt an freiem Schwefelwasserstoff.

Enthält ein Schwefelwasserstoffwasser auch **Thioschwefelsäure** (unterschweflige Säure), so muss diese, bevor man aus der verbrauchten Jodmenge den Gehalt an Schwefelwasserstoff berechnen kann, besonders bestimmt werden. Zu dem Zweck verfährt man in der Weise, dass man in einer grösseren Probe des Wassers den Schwefelwasserstoff durch Cadmiumnitratlösung ausfällt, den Niederschlag von Cadmiumsulfid[1]) abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssigem Silbernitrat versetzt. Die Thioschwefelsäure, welche sich dem Cadmiumsalz gegenüber indifferent verhält, wird durch das Silbersalz gefällt. Der mit Chlorsilber verunreinigte Niederschlag von thioschwefelsaurem Silber wird alsbald — namentlich beim Erwärmen — schwarz, indem er sich nach der Gleichung

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

in Silbersulfid und Schwefelsäure umsetzt. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, entfernt das vorhandene Chlorsilber mittelst Ammoniak, löst das Schwefelsilber in Salpetersäure und fällt aus

[1]) Der gut ausgewaschene Niederschlag von Cadmiumsulfid kann zur gewichtsanalystischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzt werden, indem der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt und als solche zur Wägung gebracht wird (siehe R. Fresenius, Quant. chem. Analyse, Bd. I, Seite 506, 6. Auflage).

der Lösung das Silber als Chlorsilber, welches getrocknet, zum Schmelzen erhitzt und gewogen wird.

1 Molecül Chlorsilber entspricht 1/2 Molecül Thioschwefelsäure. Das Gewicht der Thioschwefelsäure (S_2O_2) berechnet sich aus dem des Chlorsilbers, indem man dieses mit 0,3345 multiplicirt ($S_2O_2 : 2\,AgCl = 96 : 287 = 0{,}3345$).

1 Molecül Thioschwefelsäure ist 1 Molecül Schwefelwasserstoff äquivalent. Hat man also in einem Wasser, welches Thioschwefelsäure enthält, den Schwefelwasserstoff sammt dieser jodometrisch bestimmt, so findet man den wirklichen Schwefelwasserstoffgehalt, wenn man das Gewicht der nach dem vorstehenden Verfahren ermittelten Thioschwefelsäure mit 0,354 multiplicirt ($S_2O_2 : H_2S = 96 : 34 = 1 : x$; $x = 0{,}354$) und das Product von dem für Schwefelwasserstoff berechneten Resultat der Jodtitration abzieht. Selbstverständlich kann die Subtraction erst dann gemacht werden, nachdem die Ergebnisse beider Versuche für gleiche Wassermengen (z. B. für je 1 Liter) berechnet worden sind.

Die Mineralwässer entstammen gewöhnlich tieferen Erdschichten und besitzen daher im Allgemeinen nur geringe Mengen organischer Substanzen, welche zumeist aus schwer zu oxydirenden Huminsubstanzen (Quellsäure, Quellsatzsäure u. a.) bestehen. Spurenweise sind auch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure in Mineralwässern nachgewiesen worden. Ausserdem können auch sog. Extractivstoffe und Harze in geringen Mengen vorhanden sein, deren Nachweis nur dann einwandfrei ist, wenn grosse Wassermengen unter Aufbietung grösster Reinlichkeit eingedampft worden waren und Berührung des Wassers mit Kork- oder Gummistopfen ganz ausgeschlossen war. Da die Methoden zur Trennung und Bestimmung dieser Substanzen noch wenig ausgebildet sind und ihr Nachweis praktisch auch ziemlich belanglos ist, so sind wir auf dieselben nicht näher eingegangen.

Die in Mineralwässern enthaltenen Gase (Luft, Sumpfgas) können annähernd nach dem gasvolumetrischen Verfahren von Preusse und Tiemann bestimmt werden. Für genauere Bestimmungen, sowie für die Analyse der freiwillig zu Tage tretenden Quellgase verweisen wir auf die von Bunsen[1]) hierzu ertheilte Anleitung.

[1]) Gasometr. Methoden, 2. Aufl., Braunschweig; siehe auch R. Fresenius, loc. cit., Bd. II, S. 195.

VI.

Geeigneter Ausdruck der analytischen Ergebnisse, ihre Zusammenstellung und Berechnung.

A. Ausdruck der analytischen Resultate.

Die Ergebnisse der chemischen Wasseranalyse werden in verschiedener Weise zum Ausdruck gebracht. Manche Analytiker beziehen die durch die Analyse festgestellten Werthe auf 10000 Theile, andere auf 100000 Theile und wieder andere auf 1000000 Theile Wasser.

Wir übersetzen diese Verhältnisszahlen, um sie anschaulicher zu machen, in die üblichen Maasse und Gewichte.

Wenn man die analytischen Resultate stets auf 1 Liter Wasser bezieht, so erhält der soeben angeführte Satz die folgende Fassung:

Manche Analytiker geben an, wie viel Decigramme von einer durch die Analyse ermittelten Substanz sich in 1 Liter Wasser befinden, andere, wie viel Centigramme der betreffenden Substanz in 1 Liter Wasser vorkommen, und wieder andere, wie viel Milligramme von der bestimmten Substanz in 1 Liter Wasser enthalten sind.

Geht man dagegen bei der Darlegung der analytischen Ergebnisse unter allen Umständen von dem Milligramm als Gewichtseinheit aus, so lautet der obige Satz, wie folgt:

Manche Analytiker geben an, wie viel Milligramme von einer durch die Analyse ermittelten Substanz in 10 ccm Wasser vorkommen, andere, wie viel Milligramme von der betreffenden Substanz in 100 ccm Wasser vorhanden sind, und wieder andere, wie viel Milligramme von der bestimmten Substanz sich in 1 Liter Wasser vorfinden.

Da es sich in allen drei Fällen immer nur darum handelt, ein und dasselbe Verhältniss der nämlichen Zahlen zu einander in verschiedener Weise zum Ausdruck zu bringen, so ist es für den

Eingeweihten völlig gleichgültig, ob man die eine oder andere Form wählt. Gleichwohl lassen sich gewichtige Gründe für eine dieser Formen und gegen die beiden anderen geltend machen.

Um diese zu verstehen, muss man sich daran erinnern, dass die Ergebnisse der Wasseranalyse durchaus nicht ausschliesslich für Chemiker und chemische Sachverständige von Interesse sind, sondern vielmehr auch Behörden, in denen chemische Sachverständige nicht sitzen, und ausserdem dem grossen Publicum als Unterlagen für die Beurtheilung der Wasserbeschaffenheit unterbreitet werden.

Aus diesem Grunde hat man als Ausdruck der analytischen Ergebnisse eine Form zu wählen, bei welcher selbst der Schein von Unsicherheit möglichst vermieden wird. Es ist mithin im höchsten Grade erwünscht, dass diejenige Grösse, von welcher man bei den obigen Verhältnisszahlen als Einheit ausgeht, ohne allzu grosse Schwierigkeiten sicher festgestellt werden kann, und dass nicht unter Umständen mehrere oder gar eine grössere Anzahl dieser Einheiten in die unvermeidlichen Fehlergrenzen der angewandten analytischen Methoden fallen.

In vereinzelten Fällen, z. B. bei den colorimetrischen Bestimmungen des Ammoniaks, der salpetrigen Säure u. s. f., können wir bereits in einer relativ kleinen Menge, z. B. in 100 ccm Wasser, 1 Milliontheil und weniger der betreffenden Verbindung mit grosser Sicherheit, ja aus früher erläuterten Gründen genauer als grössere Mengen der nämlichen Substanz bestimmen. Abgesehen von diesen und wenig ähnlichen Fällen ist aber auch von einem sorgfältigen Wasseranalytiker im Allgemeinen nur zu verlangen, dass die absolute Genauigkeit seiner Analysen sich bis auf 1 Milligramm der dem Versuch unterworfenen, zu bestimmenden Substanz erstrecke. Die unvermeidlichen Unvollkommenheiten unserer Methoden und Instrumente verhindern in der Regel die zuverlässige Ermittelung noch kleinerer absoluter Gewichtsmengen.

Wenn man bei der Wasseranalyse die Genauigkeit bis zur sicheren Bestimmung von 1 Theil irgend einer Substanz in 1 000 000 Theilen Wasser treiben will, so wird man in der Mehrzahl der Fälle zu einem einzigen Versuche 1 Liter Wasser verwenden müssen. Das verbietet sich indessen, sobald es sich um die Ausführung vieler Bestimmungen in einer grossen Anzahl von Wässern handelt.

Wenn man diesen praktisch recht erheblichen Uebelstand vermeiden will, so muss man unter Bedingungen arbeiten, wie sie in diesem Werke vorausgesetzt sind, d. h. zu einem einzelnen Versuch

möglichst nur 100 ccm Wasser verwenden. Die Genauigkeit der Analyse reicht dann aber sicher und allgemein nur bis zu 1 mg in 100 ccm, bezw. 1 Theil in 100000 Theilen Wasser.

Werden die zuletzt erläuterten Bedingungen festgehalten und die analytischen Ergebnisse trotzdem in auf 1 Liter Wasser bezogenen Milligrammen ausgedrückt, so ereignet es sich des Oefteren, dass die von zwei verschiedenen, durchaus zuverlässigen Analytikern bei der Bestimmung ein und derselben Substanz mit Hülfe der nämlichen Methode erhaltenen Resultate um mehrere Milligramme von einander abweichen. Dem einen von uns sind wiederholt von Behörden bezügliche Gutachten mit dem Ersuchen um Aufklärung zugestellt worden, welche aus den soeben angeführten Gründen beanstandet waren.

Wenn nun bei der Wasseranalyse einerseits 1 Theil irgend einer Substanz sicher und allgemein nicht ohne Weiteres in 1000000 Theilen Wasser zu bestimmen ist, so lässt sich doch, wie aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, andererseits die Genauigkeit ohne Mühe weiter als bis zur Ermittelung von 1 Theil irgend einer Substanz in 10000 Theilen Wasser treiben.

Aus den soeben erörterten Gründen haben wir das dazwischen liegende Verhältniss gewählt und in diesem Werke alle analytischen Ergebnisse auf 100000 Theile Wasser bezogen.

Man hat des Oefteren geltend gemacht, es sei deshalb zweckmässig, Milligramme im Liter zu bestimmen, weil die Vorstellung von diesem Gewicht und diesem Maasse sich im Volksbewusstsein bereits eingebürgert habe.

Die von uns gewählte Form des Ausdruckes der analytischen Ergebnisse schliesst indessen diese Art der Anschauung keineswegs aus. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass Theile in 100000 Theilen Milligramme in 100 ccm oder Centigramme im Liter bedeuten. Ueberdies ist für diejenigen, welche sich an Milligramme im Liter gewöhnt haben, nichts leichter, als Theile in 100000 Theilen in Milligramme im Liter umzurechnen; sie brauchen zu dem Ende bei den analytischen Zahlen das Komma nur um eine Stelle nach rechts zu verrücken.

Die Mengen der in Wasser gelösten Gase pflegt man allgemein als Cubikcentimeter in 1 Liter Wasser anzugeben.

Ebenso werden die bei der Analyse von Mineralwässern gewonnenen Ergebnisse, die ja in der Regel weit beträchtlicher als bei Trinkwässern sind, häufig als Theile in 1000 Theilen Wassers aufgeführt.

B. Zusammenstellung und Berechnung der analytischen Ergebnisse.

Bei der Wasseranalyse werden in der Regel die Metalle als Metalloxyde (die Alkalimetalle jedoch auch als Alkalimetallchloride), die sauerstoffhaltigen Säuren als Säureanhydride, Chlor (Brom, Jod) als solches, Schwefelwasserstoff als H_2S bestimmt.

Gewöhnlich nimmt man (ausgenommen bei der Analyse der Mineralwässer) davon Abstand, die gefundenen Säuren und Basen zu Salzen zusammenzustellen. Soll dies gleichwohl geschehen, so pflegt man dabei so vorzugehen, dass man das gefundene Chlor an Alkalimetalle bindet, den Rest der letzteren als Sulfate berechnet und die übrig bleibende Schwefelsäure als Calcium- oder Magnesiumsulfat in Rechnung bringt. Die durch Schwefelsäure nicht gebundenen Mengen der Metalle Calcium und Magnesium kommen als Carbonate in dem Wasser vor. Ist kein Chlor oder keine Schwefelsäure vorhanden, oder reicht die Menge des Chlors und der Schwefelsäure zur Sättigung der gefundenen Alkalimetalle nicht aus, so sind auch diese als Carbonate zu berechnen. Kieselsäure, Eisen und Aluminium sind in den natürlichen Wässern in der Regel in so geringer Menge vorhanden, dass man dieselben bei der Zusammenstellung der Analysen vernachlässigen darf; man führt die Kieselsäure gewöhnlich als solche, das Eisen und Aluminium zusammen als Eisenoxyd und Thonerde auf. Die salpetrige Säure kommt mit Ammoniak, vielleicht auch mit organischen Basen verbunden in dem Wasser vor; die geringen Mengen dieser Säure, welche sich zuweilen in den natürlichen Wässern finden, bedürfen bei der Zusammenstellung keiner Berücksichtigung. Die Salpetersäure nahm man bisher an Ammoniak, die darüber vorhandene an Calcium oder Magnesium gebunden an; wir werden weiter unten zeigen, dass der zweite Theil dieser Annahme, welcher völlig begründet bei reinen, von ungehörigen Zuflüssen freien natürlichen Wässern ist, bei durch organische Substanzen verunreinigten Wässern nicht zutrifft.

Wir theilen hierunter die Ergebnisse der vollständigen Analyse von vier natürlichen Wässern mit. Die dabei ausgeführten einzelnen Bestimmungen haben bei der Erläuterung der Methoden theilweise als Beispiele gedient.

In 100 000 Theilen Wasser sind gefunden worden:

I.

	Feste Rückstände bei 180° getrocknet	Feste Rückstände geglüht	Kaliumchlorid Ka Cl	Natriumchlorid Na Cl	Kalk Ca O gewichtsanalytisch	Magnesia Mg O gewichtsanalytisch	Ammoniak H_3N nach Miller
Wasser Nr. I	181,00	161,00	22,30	33,40	43,23	3,46	0,44
„ „ II	20,72	15,52	0,38	4,38	6,38	—	0,004
„ „ III	76,52	65,22	8,05	8,83	22,62	1,51	—
„ „ IV	36,40	29,20	1,67	5,20	11,92	—	0,18

	Eisenoxyd und Thonerde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Kieselsäure SiO_2	Chlor Cl nach Mohr	Schwefelsäure SO_3 gewichtsanalytisch	Salpetersäure N_2O_5 nach Marx-Trommsdorff	Salpetrige Säure N_2O_3	Freie und halbgebundene Kohlensäure CO_2
Wasser Nr. I	0,6	3,7	20,59	43,14	10,44	—	24,3
„ „ II	0,3	1,3	2,48	—	—	Spuren	4,8
„ „ III	—	0,8	5,32	26,20	5,62	Spuren	11,1
„ „ IV	0,4	1,2	3,19	3,20	—	—	8,7

II.

Deutsche Härtegrade nach Clark.

	Gesammthärte	Bleibende Härte	Vorübergehende Härte
Wasser Nr. I	46,75	21,52	25,23
„ „ II	6,17	1,90	4,27
„ „ III	25,12	15,00	10,12
„ „ IV	11,56	3,24	8,32

III.

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser waren erforderlich nach Kubel:

Wasser Nr. I 3,03 Thle. Kaliumpermanganat od. 0,77 Thle. Sauerstoff
„ „ II 1,43 „ „ „ 0,36 „ „
„ „ III 1,48 „ „ „ 0,37 „ „
„ „ IV 1,96 „ „ „ 0,49 „ „

Die einzelnen Resultate sind im Folgenden in der oben angegebenen Weise zusammengestellt, die durch Ammoniak nicht gebundene Salpetersäure ist als Calciumnitrat und erst das durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht gesättigte Calciumoxyd als Calciumcarbonat berechnet:

Theile in 100 000 Theilen Wasser:

	Wasser Nr. I	Wasser Nr. II	Wasser Nr. III	Wasser Nr. IV
Natriumchlorid $NaCl$	33,40	4,09	8,82	5,25
Natriumcarbonat Na_2CO_3	—	0,25	—	—
Kaliumchlorid $KaCl$	0,67	—	—	—
Kaliumsulfat Ka_2SO_4	25,33	—	9,41	1,89
Kaliumcarbonat Ka_2CO_3	—	0,33	—	—
Ammoniumnitrat $(H_4N)NO_3$ . . .	2,07	—	—	—
Calciumsulfat $CaSO_4$	53,53	—	37,18	3,96
Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$	13,74	—	8,53	—
Calciumcarbonat $CaCO_3$	29,46	11,39	7,86	18,37
Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ . . .	7,26	—	3,17	—
Eisenoxyd u. Thonerde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,60	0,30	—	0,40
Kieselsäure SiO_2	3,70	1,30	0,80	1,20
Summa . . .	169,76	17,66	75,77	31,07

Der verhältnissmässig hohe Kieselsäuregehalt dieser Wässer, namentlich der des Wassers Nr. I, rührt von äusserst fein vertheilten thonigen Trübungen her, welche weder durch Absetzenlassen, noch durch Filtriren vollständig zu entfernen waren und daher als Kieselsäure gefunden wurden.

Der bei der Berechnung in keiner Weise ins Gewicht fallende Ammoniakgehalt des Wassers Nr. IV ist vernachlässigt worden.

Die obige Zusammenstellung trifft bei der Mehrzahl der Wässer, welche dem Untergrunde namentlich stark bevölkerter Orte entstammen, nicht in allen Punkten zu; eine allgemeine, jeder Eventualität Rechnung tragende Vorschrift zur Berechnung der Analysen giebt es aber nicht und kann es der Natur der Sache nach nicht geben. Wir werden daher im Folgenden nicht sowohl versuchen, die vorstehende, trotz dieser Mängel im Allgemeinen gute Vorschrift zu verbessern, als vielmehr uns bemühen, an Beispielen die Gründe zu entwickeln, welche die Existenz bestimmter Verbindungen in den natürlichen Wässern andeuten, um so die Verhältnisse klarer zu stellen, unter welchen eine modificirte Berechnungsweise eintreten muss.

Wenn die Voraussetzungen, welche die oben angeführte Zusammenstellung rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss die Gesammtmenge der fixen Basen und des Ammoniaks, welche zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure erforderlich sind, in dem ausgekochten Wasser vorhanden sein und in ganz bestimmter Beziehung zu der durch den Versuch ermittelten bleibenden Härte des Wassers stehen.

Berücksichtigt man die längst bekannte[1]) Thatsache, dass sich Calciumbicarbonat durch Kochen nicht vollständig abscheiden lässt, dass selbst nach dem Austreiben aller sogenannten halbgebundenen Kohlensäure noch 3,5 Theile Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser gelöst bleiben, welche somit 2 deutsche Grade von der bleibenden Härte jedes ursprünglich Calciumbicarbonat enthaltenden Wassers ausmachen sollten, so muss sich, immer unter der Annahme, dass die oben bezeichnete Gruppirung der einzelnen Bestandtheile die richtige sei, die bleibende Härte eines Wassers leicht berechnen lassen, wenn der Gehalt desselben an Alkalien, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bekannt ist.

Diese Rechnung ist bei den obigen vier Beispielen ausgeführt worden und die berechneten und direct gefundenen Werthe sind zum Vergleiche neben einander gestellt. Bei Wasser Nr. I hat man die durch Seifelösung bestimmte bleibende Härte durch die Kalk- und Magnesiabestimmung in dem ausgekochten Wasser controlirt und richtig befunden; die bleibende Härte der übrigen drei Wässer ist wiederholt und übereinstimmend mit Hülfe derselben Seifelösung ermittelt worden.

---

[1]) A. W. Hofmann, Journ. of the chem. soc. 1852 (4) 26, 381. Birnbaum, Die Brunnenwässer der Stadt Carlsruhe, S. 8.

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I	28,73	21,52
„ „ II	2,00	1,90
„ „ III	20,21	15,00
„ „ IV	3,63	3,20

Nur bei Wasser Nr. II und IV, von denen Nr. II weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, Nr. IV nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthält, ergiebt sich zwischen beiden Werthen eine genügende Uebereinstimmung. Die bei den stärker verunreinigten Wässern Nr. I und III durch Rechnung erhaltenen Zahlen sind dagegen durchaus abweichende und ganz abnorme.

Dieselben zeigen unzweifelhaft, dass bei diesen Wässern die vorhandenen fixen Basen und das Ammoniak zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Säuren nicht ausreichen. Da indessen sowohl die ursprünglichen, wie die ausgekochten Wässer vollständig neutral reagirten, so gelangt man ungezwungen zu der Annahme, dass der durch die Analyse festgestellte Ueberschuss von Säuren an organische Basen gebunden sein muss.

Welche Säure aber mit letzteren in Verbindung vorhanden ist, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden; man kann in Bezug hierauf nur mehr oder weniger begründete Vermuthungen hegen.

Die Ansicht, welche wir uns aus den angestellten Versuchen und vorliegenden bezüglichen Beobachtungen gebildet haben, ist die folgende:

Bei der durch Mikroorganismen eingeleiteten Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen entsteht Ammoniak und ausserdem bilden sich basische organische Verbindungen in grösserer Anzahl, wie ein Blick auf die Seite 21 aufgeführten Fäulnissproducte zeigt. Die Salpetersäuregährungen setzen ein, sobald Sauerstoff in reichlicher Menge hinzutritt. Voraussichtlich werden daher zunächst hauptsächlich Verbindungen der Salpetersäure mit Ammoniak und organischen Basen entstehen und, wenn die betreffenden Fermentationen im Boden ablaufen, auch in das Grundwasser übergehen. Mineralverbindungen von basischem Charakter wirken bei den Salpetersäuregährungen wahrscheinlich besonders dadurch förderlich, dass sie, längere Berührung vorausgesetzt,

basische stickstoffhaltige organische Substanzen aus der Verbindung mit Salpetersäure in Freiheit setzen, und so der vereinigten oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und der Salpetersäurebacillen preisgeben. Je nachdem dieser Process zur Zeit des Auslaugens mehr oder weniger vorgeschritten ist, wird die Salpetersäure, an grössere oder geringere Mengen einerseits von stickstoffhaltigen organischen Stoffen basischer Natur und andererseits von Metallen (Calcium) gebunden, in das Wasser übertreten. Es ist nicht wahrscheinlich, dass Nitrate mit organischer Basis sich in stark verdünnter Lösung mit Calciumbicarbonat schnell zu Calciumnitrat umsetzen. Trifft diese Voraussetzung aber zu, so darf man die in verunreinigten Wässern durch Ammoniak nicht gebundene Salpetersäure keineswegs ohne Weiteres als Calciumnitrat berechnen.

Vernachlässigt man bei der Berechnung der bleibenden Härte die Salpetersäure und das Ammoniak, so erhält man Zahlen, welche sich in folgender Weise mit den direct gefundenen Werthen vergleichen lassen:

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I	24,04	21,52
" " II	2,00	1,90
" " III	17,31	15,00
" " IV	3,63	3,20

Die berechneten Werthe sind bei Wasser Nr. I und III noch unbedeutend zu hoch. Es ist indessen fraglich, ob grössere Mengen vorhandenen Gypses oder Magnesiumsulfats nicht die Löslichkeit des Calciumcarbonats beeinträchtigen, so zwar, dass dadurch eine vollständigere Abscheidung der Erdalkalimetallcarbonate bei längerem Kochen bewirkt werde.

Allem Anschein nach sind vorhandene Sulfate nicht ganz ohne Einfluss auf die Löslichkeit des Calciumcarbonats. Wenn man bei der obigen Berechnung der bleibenden Härte, soweit die sulfathaltigen Wässer I und III in Betracht kommen, auch die Löslichkeit des Calciumcarbonats vernachlässigt, so stimmen die berechneten und gefundenen Werthe ebenso genau wie bei den Wässern II und IV überein, wie das die folgende Zusammenstellung ersehen lässt.

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I	22,04	21,52
„ „ II	2,00	1,90
„ „ III	15,31	15,00
„ „ IV	3,63	3,20

Wir haben uns wiederholt durch den Versuch überzeugt, dass in reinen wie in stark mit organischen Substanzen verunreinigten Wässern kleine Mengen hinzugefügten Calciumnitrats sich ebenso genau wie kleine Mengen hinzugesetzten Calciumchlorids sofort durch eine entsprechende Erhöhung der bleibenden Härte zu erkennen geben. Wenn man daher in solchen Wässern einerseits die bleibende Härte bestimmt und dieselbe andererseits auf die im Vorstehenden erläuterte Weise aus den gefundenen Mengen von Alkalien, Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure berechnet, so ergiebt sich alsbald, ob und inwieweit die gefundene Salpetersäure an Metalle, in Sonderheit Calcium, gebunden in dem untersuchten Wasser angenommen werden darf.

Da diese Art der Salpetersäurebindung bei den Wässern I und III, wie erläutert, ganz auszuschliessen ist, so hat man die in der Tabelle Seite 359 angeführten Mengen Calciumnitrat in Calciumcarbonat umzurechnen. Die durch Kohlensäure in Lösung gehaltenen Mengen Calciumcarbonat betragen demnach bei Wasser Nr. I nicht 29,46, sondern 37,84, bei Wasser Nr. III nicht 7,86, sondern 13,06 Theile.

Wenn aber Nitrate mit metallischer Basis auch in dem ursprünglichen Wasser nicht vorhanden sind, so ist es doch wahrscheinlich, dass sie sich bei dem Eindampfen durch Umsetzung bilden. Nimmt man an, dass diese Umsetzung eine vollständige sei, so ist durch die zuerst gemachte Zusammenstellung (Tabelle Seite 359) wenigstens die wirkliche Zusammensetzung der in dem Verdampfungsrückstande enthaltenen Mineralsubstanz gegeben. Aus der Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte des Verdampfungsrückstandes und dem aus den Resultaten der Analyse auf die zuerst angegebene Weise berechneten Gewichte der anorganischen Salze muss sich alsdann die Menge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen ergeben.

Wir haben bereits Seite 75 darauf hingewiesen, dass man auch diesen Weg bei der Bestimmung der im Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen organischen Substanzen unter Umständen einschlägt. Man erlangt dabei um so genauere Resultate, je geringer die Anzahl der im Abdampfrückstande vorhandenen Mineralsubstanzen ist, da unter diesen Umständen die bei der Bestimmung und Berechnung der einzelnen Mineralsalze gemachten kleinen Fehler nicht allzu sehr ins Gewicht fallen. Das ist weit mehr der Fall, wenn das untersuchte Wasser eine grössere Anzahl von Mineralverbindungen, namentlich Säuren, enthält. Wenn man in dem Abdampfrückstande die Kohlensäure nicht besonders bestimmt hat, was unbequem ist und noch am leichtesten nach der Seite 237 erläuterten Methode geschehen kann, so ergiebt sich bei allen stärker verunreinigten Wässern eine weitere Unsicherheit aus der Ungewissheit, ob die obige Gruppirung der Mineralsalze thatsächlich der Wirklichkeit entspricht. Es ist leicht verständlich, dass man eine grössere Menge Kohlensäure in Rechnung stellen müsste, wenn ein Theil der gefundenen Mineralsäuren (Salpetersäure) auch in dem Abdampfrückstande an organische Basen gebunden wäre.

Auf andere Fehlerquellen der soeben erläuterten Methode (unvollständiges Austreiben von Krystallwasser, partielle Zersetzung organischer Stoffe bei 180°) haben wir schon Seite 74 aufmerksam gemacht.

Die erörterten Verhältnisse bedingen, dass man mit Hülfe der soeben erläuterten Differenzbestimmung im Allgemeinen ebenfalls nur annähernd genaue Resultate erhält.

Wir geben im Folgenden die auf diese Weise in den obigen vier Wässern bestimmten Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen:

1) Der Verdampfungsrückstand des Wassers Nr. I beträgt 181,00 Gewichtstheile, es sind darin nach der obigen Zusammenstellung 169,76 Gewichtstheile anorganischer Salze enthalten; in 100000 Theilen Wasser finden sich demnach 181,00 — 169,76 = 11,24 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

2) 100000 Theile Wasser Nr. II enthalten also 20,72 — 17,66 = 3,06 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

3) 100000 Theile Wasser Nr. III enthalten somit 76,52 — 75,77 = 0,75 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

4) 100000 Theile Wasser Nr. IV enthalten mithin 36,40 — 31,07 = 5,33 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

Aus den im Vorstehenden erläuterten Gründen darf man die für die Wässer Nr. II und IV so festgestellten Werthe als ziemlich genaue aussprechen, während die für die Wässer Nr. I und III ermittelten Zahlen der Wirklichkeit nur annähernd entsprechen werden.

Wir stellen hierunter die sich aus den obigen Differenzen ergebenden Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen den Gewichtsverlusten gegenüber, welche die bei 170 bis 180° getrockneten Abdampfrückstände der vier Wässer beim Glühen an der Luft erleiden.

Theile in 100 000 Theilen Wasser:

	Nicht flüchtige organ. Stoffe aus der obigen Differenz	Glühverlust
Wasser Nr. I	11,24	20,00
„ „ II	3,06	5,20
„ „ III	0,75	11,40
„ „ IV	5,33	7,20

Wenn nun auch die in der ersten Columne angeführten Zahlen im Allgemeinen nur annähernde sind, so zeigt die obige Zusammenstellung doch unzweideutig, dass man aus dem Glühverlust durchaus nicht auf die Menge der in dem Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen organischen Substanzen schliessen darf; namentlich, wenn in dem untersuchten Wasser, wie in den Wässern Nr. I und III, gleichzeitig Schwefelsäure und Salpetersäure, die durch verbrennende organische Stoffe ersetzt werden, in grösserer Menge vorkommen. Der zu hohe Glühverlust der Wässer Nr. II und IV ist durch geringe Mengen von Alkalimetallchloriden bedingt, welche sich bei der Verbrennungstemperatur der von den organischen Substanzen herrührenden Kohle verflüchtigt haben.

Die obigen Zahlen bestätigen die Seite 76 abgedruckten, auf die Ursachen des Glühverlustes bezüglichen Erläuterungen.

Wenn man auch annehmen darf, dass die grosse Mehrzahl der verunreinigten Wässer ihre bleibende Härte, so lange dieselbe hoch ist und 12 Härtegrade übersteigt, fast ausschliesslich gelösten Sulfaten des Calciums und Magnesiums verdankt und dass auch die niederen permanenten Härtegrade darin nur durch diese Salze

und sehr geringe Mengen von Calciumcarbonat (bis 2 Theilen Kalk entsprechend) veranlasst werden, so kann man doch aus der bekannten bleibenden Härte durchaus nicht die Gesammtmenge der vorhandenen Schwefelsäure erschliessen oder die gefundene Schwefelsäure, wie dies früher zuweilen geschehen ist, ausschliesslich als Calciumsulfat (Gyps) in Rechnung bringen; dies erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser:

	Aus der bleibenden Härte berechnet, bei IV nach Abzug von 2 Härtegraden für Calciumcarbonat	Gefunden
Wasser Nr. I	30,7	43,1
„ „ II	21,4	26,2
„ „ IV	1,8	3,2

Wohl aber erlaubt die Differenz zwischen der so berechneten und wirklich gefundenen Schwefelsäuremenge in allen Fällen, wo nicht auch Nitrate der Erdalkalimetalle einen Theil der bleibenden Härte veranlassen — nach unseren bereits mitgetheilten Erfahrungen also bei der Mehrzahl der verunreinigten, selbst salpetersäurehaltigen Wässer —, einen berechtigten Schluss auf die Menge der vorhandenen Alkalimetallsulfate und speciell des Kaliumsulfats.

Diese Voraussetzung steht im Einklange mit der bisherigen Berechnungsweise, wonach das gefundene Chlor als Alkalimetallchlorid, der Rest der Alkalimetalle als Sulfate berechnet werden. Die Rechnung selbst ist nur umgekehrt, da sie bei den Erdalkalimetallsulfaten beginnt; sie wird durch folgende Zahlen gestützt:

Theile Kaliumsulfat in 100000 Theilen Wasser:

	Aus der obigen Differenz berechnet	Aus dem nicht an Chlor gebundenen Kalium berechnet
Wasser Nr. I	26,9	25,4
„ „ II	10,4	9,4
„ „ IV	2,1	1,9

Ein bedeutender Unterschied zwischen der gefundenen und der aus der bleibenden Härte berechneten Schwefelsäuremenge, das heisst also ein bedeutender Gehalt an Kaliumsulfat, zeigt sich gewöhnlich nur bei stark verunreinigten Wässern: man darf daher eine grosse derartige Differenz rückschliessend als eines der Zeichen für die Verunreinigung des Wassers gelten lassen.

Eine frühere Annahme, wonach dem gefundenen Chlor die Gesammtmenge der vorhandenen Alkalien entsprechen soll, trifft bei vielen reineren Wässern zu; aber schon die zuletzt angeführten Zahlen zeigen, dass diese Voraussetzung bei verunreinigten Brunnenwässern durchaus unrichtig ist. Dies erhellt noch mehr aus einem Vergleiche der durch die Analyse direct gefundenen Werthe mit den aus dem vorhandenen Chlor berechneten Zahlen:

Theile in 100000 Theilen Wasser:

	Gefundene Gesammtmenge der Alkalien als Natriumchlorid berechnet	Gesammtmenge der Alkalien aus dem vorhandenen Chlor als Natriumchlorid berechnet
Wasser Nr. I	51,1	33,9
„ „ II	4,6	4,1
„ „ III	15,1	8,8
„ „ IV	6,5	5,3

Auch hier zeigen die verunreinigten Wässer Nr. I und III die grössten Abweichungen.

Dagegen entspricht das gefundene Chlor sehr annähernd dem durch die Analyse direct ermittelten Gehalt eines Wassers an Natriumchlorid, wie die folgenden, schon bei der Bestimmung des Natriums Seite 112 angeführten Zahlen zeigen:

Theile Natriumchlorid in 100000 Theilen Wasser:

	Direct gefunden	Aus dem Chlorgehalt berechnet
Wasser Nr. I	33,4	33,9
„ „ II	4,4	4,1
„ „ III	8,8	8,8
„ „ IV	5,2	5,3

Man kann daher bei der Berechnung des Kaliumsulfats aus dem gefundenen Kalium die geringen, eventuell an Chlor zu bindenden Antheile des letzteren meist vernachlässigen.

Aus den vorstehenden Erläuterungen geht zur Genüge hervor, mit welchen Schwierigkeiten eine den thatsächlichen Verhältnissen nach allen Seiten hin Rechnung tragende Combinirung der durch die Analyse ermittelten Säuren und Basen zu Salzen verknüpft ist, und wie in complicirteren Fällen diese an der Hand ganz allgemeiner Regeln bewirkten Zusammenstellungen — je nach der Auffassung des Analytikers — mehr oder weniger willkürliche werden müssen. Daher sieht man, wie schon bemerkt, bei der Mittheilung der Untersuchungsergebnisse von Trinkwässern, Gebrauchswässern und Schmutzwässern gewöhnlich davon ab, die gefundenen Säuren und Basen zu Salzen zu vereinigen.

Dagegen ist es allgemeiner Brauch, bei der Analyse der **Mineralwässer** Säuren und Basen zu Salzen zu verbinden. Als Grundsatz für die Zusammenstellung gilt es dabei, die stärkere Säure mit der stärkeren Basis zu vereinigen. Zugleich berücksichtigt man die Löslichkeitsverhältnisse der Salze derart, dass man erst die schwerer löslichen construirt und allmählich zu den leichter löslichen übergeht. Daher denkt man sich die Schwefelsäure zunächst nicht an Kalium gebunden, sondern an Baryum, Strontium und Calcium. Die Löslichkeit der Salze kann aber durch die Gegenwart anderer Salze oder Gase (Kohlensäure) variirt werden, auch wird sie von der Temperatur des Wassers beeinflusst. Ferner ist die Affinität zwischen Säuren und Basen nicht nur von ihrer Qualität, sondern auch von den Wirkungen ihrer Massen abhängig. Die Auffassung über die Art ihrer Combinirung zu Salzen muss daher in vielen Fällen sehr subjectiv ausfallen. Im Allgemeinen verfährt man indessen folgendermaassen:

Zuerst wird die vorhandene Schwefelsäure auf etwa vorhandenes Baryum, Strontium und Calcium vertheilt, ein sich ergebender Ueberschuss an Schwefelsäure mit Magnesium bezw. Kalium und Natrium verbunden. Brom und Jod werden mit Magnesium, in Ermangelung dessen mit Natrium vereinigt. Ammoniak, Lithium, Kalium und Natrium werden, soweit Chlor vorhanden ist, als Chloride berechnet, ein Ueberschuss an Chlor an Calcium und Magnesium gebunden. Eisen, Mangan, sowie einen etwaigen Rest an Calcium oder Magnesium verbindet man als Bicarbonate mit Kohlensäure. In alkalischen Mineralwässern hat man auch die Alkalien mit Kohlensäure zu vereinigen. Salpetersäure pflegt man als Natrium- oder Calciumsalz, Phosphorsäure als Thonerde-,

eventuell auch als Kalkverbindung aufzuführen. Zuweilen wird Thonerde als Silicat, häufig aber auch, ebenso die Kieselsäure, für sich angeführt. Arsensäure und Borsäure denkt man sich gewöhnlich als Calcium- oder Natriumsalze vorhanden. Gebundener Schwefelwasserstoff wird als Natrium- bezw. Calciumsulfid in Rechnung gesetzt, freier Schwefelwasserstoff dem Gewicht oder Volum nach mitgetheilt, desgleichen der Rest an (völlig freier) Kohlensäure.

Die Salze werden stets als wasserfreie berechnet, quantitativ nicht mehr zu bestimmende Bestandtheile als in Spuren vorhanden aufgeführt. Zum Schluss theilt man die Befunde der Bestimmungen des Trockenrückstandes, des specifischen Gewichts und der Temperatur der Quelle mit.

Bei dem Mangel an einer sicheren, wissenschaftlichen Grundlage, oder wenigstens einem durch Vereinbarung von den Chemikern allgemein anerkannten Normalverfahren bei der Zusammenstellung von Säuren und Basen zu Salzen ist es nicht zu vermeiden, dass die von verschiedenen Analytikern ausgeführten Untersuchungen eines Mineralwassers zu scheinbar ganz abweichenden Ergebnissen führen können. Um verschiedene Analysen desselben Mineralwassers oder verschiedene Quellen nach ihrer Zusammensetzung vergleichen zu können, ist es desshalb durchaus nothwendig, stets auch die unmittelbar aus der Analyse hervorgegangenen Werthe nebst den Methoden, nach welchen sie ermittelt wurden, anzugeben.

Unter Hinweis auf die neueren Errungenschaften auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, wonach alle Elektrolyte (Basen, Säuren, Salze) in sehr verdünnten, wässerigen Lösungen in elektropositive und elektronegative Atome oder Atomcomplexe dissociirt sind, schlägt K. von Than[1]) vor, bei der Wiedergabe der Versuchsresultate bei der Analyse von Mineralwässern von einer Combinirung der gefundenen Säuren und Basen zu Salzen überhaupt abzusehen. Er empfiehlt dagegen, von den als „Ionen" bezeichneten Dissociationsproducten ausgehend, die analytischen Ergebnisse durch die Gewichtszahlen der Metalle (K, Na, Mg . . .) und Säurereste (SO_4, NO_3, PO_4, Cl . . .) auszudrücken. Mit diesem Vorschlage stimmen auch die Beschlüsse der Commission englischer Chemiker[2]), bestehend aus den Mitgliedern Dewar, E. Frankland, Percy F. Frankland, Odling und Crookes, überein, welche sich der

[1]) Tschermak's mineralogische Mittheilungen 1891, 11, 487 und Chem. Centralbl. 1891, Bd. I, S. 950, Ref.

[2]) Chem. News 60, 203, und Chemisches Centralblatt 1889, Band II, S. 992, Ref.

Aufgabe unterzogen hatten, einheitliche Normen für die Mittheilung der Resultate der Analysen von Trink- und Mineralwässern aufzustellen, und welche zu diesem Zweck mit einer grösseren Zahl namhafter Wasseranalytiker in Verbindung getreten waren.

Ob man die analytischen Werthe der in einem Wasser enthaltenen Bestandtheile nach Ionen, oder, wie wir es in dem vorliegendem Werke gethan haben, nach Radicalen formulirt, ist für die Zwecke der Wasseranalyse durchaus gleichbedeutend, vorausgesetzt, dass die Angaben consequent in der einen oder der anderen Form gemacht werden. Wir bevorzugen die Wiedergabe der analytischen Versuchsresultate nach Radicalen als der älteren und in Deutschland gebräuchlicheren Form.

VII.

Die Reagentien und titrirten Lösungen, ihre Bereitung und erforderlichen Eigenschaften.

A. Allgemeine, sowie zum qualitativen und quantitativen Nachweis einzelner Bestandtheile der Wässer gebrauchte Reagentien.

Aether.

Man wendet reinen, käuflichen Aether von 0,724 bis 0,728 Volumgewicht an, welcher sich beim Verdampfen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigt.

Werden gleiche Volume Aether und Wasser kräftig geschüttelt, so darf das Volum des letzteren höchtens um den zehnten Theil zunehmen.

Alkohol.

Man wendet reinen, käuflichen, beim Verdampfen vollständig flüchtigen Alkohol von 0,83 bis 0,834 Volumgewicht, einem Gehalte von 91,2 bis 90 Volumprocenten oder 87,2 bis 85,6 Gewichtsprocenten entsprechend an, welcher neutral reagirt und sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischt.

Um die Herstellung und die Controle des Gehalts wasserhaltigen Alkohols verschiedener Concentrationsgrade zu erleichtern, lassen wir hierunter zwei darauf bezügliche Tabellen folgen.

Volumgewicht wasserhaltigen Alkohols und entsprechender Gehalt nach Gewichtsprocenten.

(Nach den Annahmen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission, basirt auf den von Mendelejeff berechneten Formeln.)

Volumgewichte bei 15,56°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Volumgewicht	= Gewichtsprocente	Volumgewicht	= Gewichtsprocente	Volumgewicht	= Gewichtsprocente
0,93445	50	0,89740	67	0,85256	84
0,93250	51	0,89499	68	0,84961	85
0,93052	52	0,89256	69	0,84660	86
0,92850	53	0,89010	70	0,84355	87
0,92646	54	0,88762	71	0,84044	88
0,92439	55	0,88511	72	0,83726	89
0,92229	56	0,88257	73	0,83400	90
0,92015	57	0,88000	74	0,83065	91
0,91799	58	0,87740	75	0,82721	92
0,91580	59	0,87477	76	0,82365	93
0,91358	60	0,87211	77	0,81997	94
0,91134	61	0,86943	78	0,81616	95
0,90907	62	0,86670	79	0,81217	96
0,90678	63	0,86395	80	0,80800	97
0,90447	64	0,86116	81	0,80359	98
0,90214	65	0,85833	82	0,79891	99
0,89978	66	0,85547	83	0,79391	100

Volumgewicht bei 15°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Volumgewicht	= Gewichtsprocente	Volumgewicht	= Gewichtsprocente	Volumgewicht	= Gewichtsprocente
0,91873	50	0,90754	55	0,89611	60
0,91651	51	0,90527	56	0,89380	61
0,91429	52	0,90299	57	0,89149	62
0,91205	53	0,90071	58	0,88917	63
0,90980	54	0,89841	59	0,88684	64

Volumgewicht	= Gewichtsprocente	Volumgewicht	= Gewichtsprocente	Volumgewicht	= Gewichtsprocente
0,88450	65	0,85593	77	0,82577	89
0,88216	66	0,85350	78	0,82312	90
0,87981	67	0,85106	79	0,82043	91
0,87746	68	0,84860	80	0,81771	92
0,87509	69	0,84614	81	0,81495	93
0,87272	70	0,84366	82	0,81215	94
0,87035	71	0,84116	83	0,80931	95
0,86797	72	0,83865	84	0,80642	96
0,86557	73	0,83612	85	0,80347	97
0,86318	74	0,83357	86	0,80048	98
0,86077	75	0,83099	87	0,79743	99
0,85836	76	0,82840	88	0,79432	100

Anmerkung. Die obigen Zahlen, sowie auch die anderen in diesem Capitel abgedruckten Tabellen, welche das Volumgewicht und den Gehalt von Reagentienlösungen verzeichnen, sind den vortrefflichen „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt und Börnstein, Berlin (Julius Springer) 1883 entnommen.

Die darin enthaltenen Angaben beziehen sich meist auf Wasser von Zimmertemperatur. Um die Umrechnung der betreffenden Werthe auf Wasser im Zustande der grössten Dichte, d. i. von 4^0, zu ermöglichen, stellen wir hierunter die von F. Rossetti abgeleiteten Volumgewichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (Dichte bei $4^0 = 1$) zusammen:

Temperatur	Vol.-Gew. des Wassers	Temperatur	Vol.-Gew. des Wassers
0^0	0,999871	13^0	0,999430
1^0	0,999928	14^0	0,999299
2^0	0,999969	15^0	0,999160
3^0	0,999991	16^0	0,999002
4^0	1,000000	17^0	0,998841
5^0	0,999990	18^0	0,998654
6^0	0,999970	19^0	0,998460
7^0	0,999933	20^0	0,998259
8^0	0,999886	21^0	0,998047
9^0	0,999824	22^0	0,997828
10^0	0,999747	23^0	0,997601
11^0	0,999655	24^0	0,997367
12^0	0,999549		

Ammoniakflüssigkeit (Ammoniak).

Man wendet reine, käufliche Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 Volumgewicht an; dieselbe enthält circa 10 Procent gasförmiges Ammoniak.

Die Ammoniakflüssigkeit muss farblos sein, darf beim Verdampfen in einem Platinschälchen nicht den geringsten Rückstand hinterlassen, mit dem vierfachen Volum Kalkwasser versetzt, sich nicht trüben (Kohlensäure), mit Schwefelammonium- und Ammoniumoxalat keinerlei Fällung geben, und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryumchlorid-, noch durch Silbernitratlösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

Um den Experimentator in den Stand zu setzen, sich durch eine Aräometerprobe schnell über den Gehalt einer Ammoniakflüssigkeit zu orientiren, stellen wir hierunter die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Gewichtsprocente Ammoniak wässeriger Ammoniaklösungen zusammen. Wir beschränken uns dabei auf ganze Procente und diejenigen Concentrationsgrade, welche für den Analytiker von Interesse sind.

Volumgewicht bei 14°, bezogen auf Wasser von 14° = 1.
(Nach L. Carius.)

Volumgewicht	= Procente H_3N	Volumgewicht	= Procente H_3N	Volumgewicht	= Procente H_3N
0,9709	7	0,9414	15	0,9162	23
0,9670	8	0,9380	16	0,9133	24
0,9631	9	0,9347	17	0,9106	25
0,9593	10	0,9314	18	0,9078	26
0,9556	11	0,9283	19	0,9052	27
0,9520	12	0,9251	20	0,9026	28
0,9484	13	0,9221	21	0,9001	29
0 9449	14	0,9191	22	0,8976	30

Ammoniumcarbonatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Ammoniumcarbonat in 4 Theilen destillirten Wassers, welchen man 1 Theil Ammoniakflüssigkeit von 0,96 Volumgewicht hinzugesetzt hat.

Die Lösung des Ammoniumcarbonats muss sich vollständig verflüchtigen und darf, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure,

weder durch Baryumchlorid-, noch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

Ammoniumchloridlösung.

Man löst 1 Theil reinen, käuflichen, eisenfreien Salmiak (Ammoniumchlorid) in 8 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss neutral reagiren, und, auf Platinblech verdampft, einen Rückstand hinterlassen, welcher sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt.

Ammoniumfluorid.

Man wendet käufliches, beim Glühen in einem Platingefässe vollständig flüchtiges Fluorammonium an.

Ammoniummolybdatlösung.

Siehe: Molybdänsäurelösung, Seite 385.

Ammoniumnitrat.

Man wendet reines, käufliches Ammoniumnitrat an, welches sich beim Erhitzen auf dem Platinblech verflüchtigt, ohne einen glühbeständigen Rückstand zu hinterlassen.

Ammoniumoxalatlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines und neutrales Ammoniumoxalat (oxalsaures Ammoniak) in 24 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Ammoniumsulfid gefällt oder getrübt werden. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand muss sich beim Glühen auf Platinblech vollständig verflüchtigen.

Ammoniumsulfidlösung
(Schwefelammoniumlösung).

Man leitet durch 3 Theile Ammoniakflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, und fügt alsdann noch 2 Theile derselben Ammoniakflüssigkeit hinzu.

Die so dargestellte Ammoniumsulfidlösung ist anfangs farblos und scheidet, mit Säuren versetzt, keinen Schwefel ab; aber schon nach kurzer Zeit färbt sie sich unter der Einwirkung der Luft in Folge der Bildung von Ammoniumpolysulfiden gelb und giebt mit Säuren alsdann eine weisse Fällung von Schwefel.

Die Lösung muss den dem Ammoniumsulfid eigenthümlichen Geruch im hohen Grade zeigen, mit Säuren reichlich Schwefel-

wasserstoff entwickeln und dabei entweder keinen oder einen rein weissen Niederschlag von Schwefel geben. Sie darf, in einem Platingefässe verdampft und geglüht, keinen Rückstand hinterlassen und Calcium- und Magnesiumsalzlösung auch beim Erwärmen nicht trüben oder fällen.

Ammoniumsulfocyanidlösung
(Rhodanammoniumlösung).

Man löst 1 Theil käufliches, reines Rhodanammonium in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss, mit verdünnter reiner Salzsäure versetzt, klar bleiben.

Baryumchloridlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines Baryumchlorid in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss vollständig neutral reagiren und darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Ammoniumsulfid gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die von dem Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand hinterlässt.

Barytwasser (Baryumhydratlösung).

Man löst 1 Theil reines, käufliches, krystallwasserhaltiges Baryumhydrat, $BaH_2O_2 + 8H_2O$, unter Erwärmen in 20 Theilen destillirten Wassers, filtrirt und bewahrt die Lösung in gut verschlossenen Flaschen auf. Schwefelsäure soll aus dem Barytwasser alles Glühbeständige fällen. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit darf weder auf Zusatz von Alkohol gefällt werden, noch beim Eindampfen einen festen Rückstand hinterlassen.

Bleiacetatlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines Bleiacet in 10 Theilen destillirten Wassers.

Bleilösung, alkalische
(zum Nachweis von Schwefelwasserstoff).

Man versetzt eine Auflösung von 1 Theil käuflichem, reinem Bleiacetat (essigsaurem Blei) in 10 Theilen destillirten Wassers mit so viel Natronlauge, dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Bleipapier.

Man tränkt Streifen von weissem Filtrirpapier mit einer Lösung von käuflichem Bleiacetat (1 : 10), trocknet sie an einem vor Schwefelwasserstoff geschützten Orte und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen auf.

Bromwasser.

Braunrothe, durch wiederholtes Schütteln von Brom mit der 20fachen Menge destillirten Wassers erhaltene Lösung, welche etwa 1 Theil Brom in 30 Theilen Wasser enthält. Mit destillirtem Wasser verdünnt, darf auf Zusatz von Baryumchloridlösung keine Trübung erfolgen. Die Flüssigkeit wird in Gläsern mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt.

Brucin.

Man wendet reines, käufliches Brucin an.

Calciumchlorid
(zum Füllen der Chlorcalciumröhren).

Man wendet das im Handel unter dem Namen „Calcium chloratum siccum“ gehende, weisse, poröse, trockene Chlorcalcium an.

Calciumhydrat.

Man stellt dasselbe dar, indem man nach und nach zu gut gebranntem, weissem Marmor so viel Wasser bringt, dass derselbe zu einem feinen, auf Zusatz weiterer Mengen von Wasser sich nicht mehr erhitzenden, weissen Pulver zerfällt.

Caramellösung.

Man löst 1 g reinen Rohrzucker in 40 bis 50 ccm destillirten Wassers, fügt 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. : 3 Vol.) hinzu und kocht 10 Minuten. Darauf setzt man 1 ccm Natronlauge (1 Theil Natriumhydrat in 2 Theilen Wasser gelöst) hinzu und erhält die Flüssigkeit nochmals 10 bis 12 Minuten im Sieden. Man lässt erkalten und füllt die erhaltene, tief braune Lösung zum Liter auf.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure).

Man wendet käufliche, reine Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spec. Gewicht an; dieselbe enthält 20 bis 25 Proc. gasförmige Salzsäure.

Die Salzsäure muss farblos sein und darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Färbt sie sich beim Abdampfen

gelb, so enthält sie in der Regel Eisenchlorid. Sie darf Zinkjodidstärkelösung nicht bläuen (Chlor oder Eisenchlorid), Indigolösung nicht entfärben (Chlor) und eine durch Jodstärke schwach blaue Flüssigkeit nicht entfärben (schweflige Säure). Baryumchloridlösung darf in der stark mit destillirtem Wasser verdünnten Säure keinen Niederschlag hervorrufen (Schwefelsäure). Schwefelwasserstoff muss sie unverändert lassen und in ihrer mit Ammoniak übersättigten, wässerigen Lösung darf Schwefelammonium keine Färbung oder Trübung hervorrufen.

Wenn man in einem Probirrohre 3 ccm Salzsäure mit 6 ccm Wasser und Jodlösung bis zur Gelbfärbung versetzt, einige Stückchen reinen Zinks hinzufügt, einen Baumwollpfropfen einschiebt, die Oeffnung des Rohres mit einem Blatte weissen Filtrirpapiers verschliesst und dieses in der Mitte mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung (1 : 2) befeuchtet, so darf weder sogleich, noch nach einer halben Stunde die mit Silbernitrat benetzte Stelle sich gelb färben, noch die Färbung von der Peripherie aus in Braun bis Schwarz übergehen (Arsen).

Tabelle,
welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente Chlorwasserstoff von häufiger gebrauchten Salzsäurelösungen verzeichnet.

Volumgewichte bei 15°.
(Nach J. Kolb.)

Volumgewicht	= Procente HCl	Volumgewicht	= Procente HCl	Volumgewicht	= Procente HCl
1,052	10,4	1,108	21,5	1,161	32,0
1,060	12,0	1,116	23,1	1,166	33,0
1,067	13,4	1,125	24,8	1,171	33,9
1,075	15,0	1,134	26,6	1,175	34,7
1,083	16,5	1,143	28,4	1,180	35,7
1,091	18,1	1,152	30,2	1,185	36,8
1,100	19,9	1,157	31,2		

Bei der quantitativen Bestimmung des Arsens kann man bei der Zerstörung vorhandener organischer Substanzen eine folgendermaassen behandelte Säure anwenden: Reine, 10procentige Salzsäure wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und in verschlossener Flasche längere Zeit der Ruhe überlassen. Beim Gebrauch der Säure filtrirt man die klare Flüssigkeit von dem entstandenen

Schwefelniederschlage ab, in welchen die geringsten Spuren von Arsen übergegangen sind, welche möglicherweise in der Salzsäure enthalten waren.

Als verdünnte Salzsäure wendet man ein Gemenge von gleichen Raumtheilen der concentrirten Chlorwasserstoffsäure und destillirten Wassers an.

Curcumapapier.

1 Theil zerstossene Curcumawurzel wird unter Erwärmen mit 6 Theilen verdünnten Alkohols ausgezogen. Man filtrirt die so erhaltene Lösung des Curcumafarbstoffes und tränkt damit Streifen von Filtrirpapier. Dieselben müssen nach dem Trocknen schön gelb gefärbt sein und von wässerigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Diphenylamin.

Man wendet reines, bei 54⁰ schmelzendes, käufliches Diphenylamin an.

Eisen, pulverisirtes.

Das in den Apotheken vorräthige feine, graue, etwas metallisch glänzende Eisenpulver (Ferrum pulveratum).

Eisen, reducirtes.

Das in den Apotheken vorräthige graue (nicht schwärzliche oder bräunliche), glanzlose, mindestens 90 Proc. Eisen enthaltende „Ferrum reductum“, welches beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure eine stürmische Wasserstoffentwickelung hervorruft und beim Erhitzen unter Verglimmen in schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeht.

Eisenalaunlösung.

Man wendet eine kalt gesättigte Lösung von reinem, aber völlig chlorfreiem Eisenalaun [Kaliumferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3, Ka_2SO_4 + 24 H_2O$] an.

Eisenchloridlösung.

Man löst 1 Theil reinen, käuflichen, krystallisirten Eisenchlorids ($Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$) in 5 Theilen destillirten Wassers.

Eisenchlorürlösung
(zur Reduction von Salpetersäure).

Man löst eiserne Nägel, welche man durch Abwaschen und Abätzen mit Salzsäure von äusseren Verunreinigungen befreit hat,

unter Erwärmen in Salzsäure, bis eine beim Erkalten krystallisirende Lösung entsteht. Man fügt darauf noch etwas Salzsäure hinzu und filtrirt so schnell als möglich durch ein befeuchtetes faltiges Filter. Die klare, etwas grün gefärbte Lösung wird in einer wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Essigsäure.

Man wendet etwa 30procentige, reine Essigsäure an, welche sich beim Verdampfen verflüchtigt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und frei von Salzsäure und Schwefelsäure ist.

Ferrocyankaliumlösung.

Siehe: Kaliumferrocyanidlösung.

Flusssäure.

Man benutzt käufliche Flusssäure, welche bei dem Verdampfen in einem Platingefässe keinen Rückstand hinterlässt.

Kaliumchlorat.

Man wendet käufliches, krystallisirtes, reines Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium) an.

Die wässerige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat, noch durch Silbernitrat verändert werden. Im bedeckten Tiegel geglüht, muss das Salz einen weissen, in Wasser löslichen Rückstand hinterlassen, der nicht alkalisch reagirt.

Kaliumferrocyanidlösung
(Lösung von gelbem Blutlaugensalz).

Man löst 1 Theil käufliches, gelbes Blutlaugensalz in 10 Theilen destillirten Wassers.

Für die colorimetrische Eisenbestimmung verwendet man eine Lösung, welche 1 Theil Ferrocyankalium in 200 Theilen Wassers enthält.

Kaliumhydratlösung (Kalilauge).

Man wendet reine, käufliche Kalilauge an. Sie sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure und werde durch Ammoniumsulfidlösung nicht geschwärzt.

Wir theilen hierunter eine Tabelle mit, welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente Kaliumhydrat von verschieden concentrirten Kalilaugen verzeichnet.

Volumgewichte bei 15°.

Volumgewicht	= Procente KHO	Volumgewicht	= Procente KHO	Volumgewicht	= Procente KHO
1,049	6	1,188	21	1,361	36
1,058	7	1,198	22	1,374	37
1,065	8	1,209	23	1,387	38
1,074	9	1,220	24	1,400	39
1,083	10	1,230	25	1,412	40
1,092	11	1,241	26	1,425	41
1,101	12	1,252	27	1,438	42
1,110	13	1 264	28	1,450	43
1,119	14	1,276	29	1,462	44
1,128	15	1,288	30	1,475	45
1,137	16	1,300	31	1,488	46
1,146	17	1,311	32	1,499	47
1,155	18	1,324	33	1,511	48
1,166	19	1,336	34	1,525	49
1,177	20	1,349	35	1,539	50

Kaliumjodid (Jodkalium).

Man wendet das käufliche, reine, in Würfeln krystallisirte, an der Luft nicht feucht werdende Jodkalium an. Die wässerige Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, darf auf Zusatz von Zinkjodidstärkelösung nicht gebläut werden.

Kaliumnitrat (Salpeter).

Man wendet reinen, käuflichen, pulverisirten Salpeter an.

Kaliummanganatlösung, alkalische (zur Bestimmung des Albuminoidammoniaks nach Wanklyn, Chapman und Smith).

200 g reines, käufliches Kaliumhydrat und 8 g käufliches, krystallisirtes Kaliumpermanganat werden in 1 Liter destillirten Wassers gelöst. Man bringt die Lösung in eine grosse Retorte und destillirt möglichst schnell 200 bis 250 ccm Wasser daraus ab. Etwa vorhandene Spuren von Ammoniak bezw. stickstoffhaltigen organischen Substanzen werden dadurch ausgetrieben bezw. zerstört. Man lässt die concentrirte Flüssigkeit an einem ammoniak-

freien Orte erkalten, füllt mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser zum Liter auf und bewahrt die Lösung in Flaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln auf.

Kaliumpermanganatlösung,

(Chamäleonlösung, zur qualitativen Prüfung auf organische Substanzen.).

Man löst 0,5 Theile reines, käufliches Kaliumpermanganat in 100 Theilen destillirten Wassers und bewahrt die Lösung in wohlverschlossenen Flaschen auf. Vor einem Versuch verdünnt man diese Lösung mit reinem, destillirtem Wasser, bis sie in 1 cm dicken Schichten durchsichtig wird.

Kaliumpyroantimoniatlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, saures, pyroantimonsaures Kalium in 20 Theilen destillirten Wassers und giesst die anfangs trübe Lösung, nachdem sie sich geklärt hat, von dem ungelösten Rückstand ab.

Kalkwasser.

Man bereitet dasselbe, indem man frisch gebrannten Kalk mit wenig destillirtem Wasser übergiesst und nach dem Zerfallen noch so viel Wasser hinzufügt, dass eine dünne Milch (Kalkmilch) entsteht. Letztere füllt man in eine Flasche, schüttelt durch und lässt absetzen. Die klare Flüssigkeit, das Kalkwasser, wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Soll das Kalkwasser möglichst frei von Alkalien sein, so entferne man die zwei oder drei ersten Abgüsse und benutze nur die folgenden.

Das Kalkwasser muss empfindliches rothes Lackmuspapier blau, Curcumapier stark braun färben und mit Natriumcarbonatlösung einen nicht zu geringen weissen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaft nicht mehr, was bald geschieht, wenn es längere Zeit in Berührung mit der Luft war, so ist es unbrauchbar.

Kupferoxyd.

Man verwendet käufliches, schwarzes, in verdünnter Salpetersäure leicht und ohne Rückstand lösliches Kupferoxyd.

Kupfersulfatlösung.

Man löst 1 Theil krystallisirtes Kupfersulfat in 10 Theilen Wasser.

Kupfervitriolbimsstein.

Bimssteinstückchen werden mit einer concentrirten Kupfersulfatlösung bis zum völligen Austreiben der Luft gekocht, dann getrocknet und schliesslich bis zur Entwässerung (bei etwas über 200°) des aufgesogenen Kupfersulfats erhitzt.

Lackmustinctur und Lackmuspapier.

1) Der gepulverte, käufliche Lackmusfarbstoff wird wiederholt mit heissem, destillirtem Wasser behandelt. Die wässerigen Auszüge werden behufs Zersetzung der darin vorhandenen Carbonate (Kaliumcarbonat) mit Essigsäure gelinde übersättigt und auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Extractes, keineswegs aber bis zur Trockenheit eingedampft. Den schwer flüssigen Rückstand verdünnt man allmählich mit 90 procentigem Alkohol, bringt das Gemisch in einen Kolben und fügt eine reichliche Menge 90procentigen Alkohols hinzu. Es wird dadurch der gegen Säuren und Basen äusserst empfindliche Farbstoff gefällt, während ein weniger empfindlicher rother Farbstoff und Kaliumacetat in Lösung gehen. Man filtrirt und wäscht mit Weingeist aus. Der zurückbleibende Farbstoff wird in destillirtem Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung filtrirt.

2) Die Bereitung der obigen Tinctur nimmt einige Zeit in Anspruch. Etwas rascher kommt man zum Ziele, erhält aber auch eine etwas weniger empfindliche und haltbare Lackmustinctur, wenn man aus den zerkleinerten Lackmusstücken zunächst den weniger empfindlichen Farbstoff mit Alkohol von 85 Volumprocenten entfernt und, sobald die alkoholischen Auszüge nur noch schwach violett gefärbt erscheinen, den Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, wobei der in Weingeist unlösliche, empfindliche Farbstoff in Lösung geht, gleichzeitig aber auch etwas kohlensaures Kalium gelöst wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit erscheint bei dem Verdünnen mit wenig Wasser violett und wird durch stärkeres Verdünnen rein blau.

Ein Theil der concentrirten Auflösung des blauen Pigments wird mit destillirtem Wasser verdünnt und so lange tropfenweise mit sehr verdünnter Säure (1 bis 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure auf 200 ccm Wasser) versetzt, bis die blaue Färbung der Lösung in eine weinrothe übergegangen ist. Darauf stellt man mit Hülfe der concentrirten Auflösung die blaue Färbung der Flüssigkeit wieder her und bewahrt die letztere bei Luftzutritt in einer mit einem Baumwollstopfen verschlossenen Flasche auf.

Behufs Herstellung von Lackmuspapier giesst man die Lackmustinctur in eine Schale und zieht Streifen feinen, ungeleimten Papieres durch die gefärbte Flüssigkeit. Man fügt derselben unter Umrühren mit einem Glasstabe äusserst verdünnte Natronlauge tropfenweise bis zur deutlichen Blaufärbung hinzu, wenn man blaues Lackmuspapier bereiten will, und versetzt mit einem oder einigen Tropfen äusserst verdünnter Schwefelsäure oder besser Phosphorsäure bis zur deutlichen Rothfärbung, wenn es sich um die Darstellung rothen Lackmuspapieres handelt. Die Streifen werden an Fäden aufgehängt und getrocknet. Sie müssen gleichmässig gefärbt sein und von wässerigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Magnesiamischung

(zur quantitativen Arsen- und Phosphorsäurebestimmung).

Man löst 60 g Chlormagnesium und 150 g Chlorammonium in ca. 400 ccm destillirten Wassers auf, setzt 250 ccm 10procentigen Ammoniaks hinzu und verdünnt auf 1 Liter. Wenn sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit trübt, so wird sie filtrirt.

Manganchlorürlösung

(zur Bestimmung des absorbirten Sauerstoffs nach Winkler).

80 g krystallisirtes Manganchlorür ($MnCl_2 + 4\,H_2O$) werden in 100 ccm Wasser gelöst. Das Manganchlorür enthalte höchstens Spuren von Eisenoxyd. Die Lösung, auf das 20fache verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Zinkjodidstärkelösung versetzt, werde nicht gebläut.

Das käufliche Manganchlorür ist immer eisenhaltig. Man reinigt es, indem man 200 g in 500 ccm destillirten Wassers löst, 1 bis 2 g Soda zusetzt und einige Zeit kocht. Hierbei fällt sämmtliches Eisen neben etwas Mangan als Hydrat aus. Man lässt in der Wärme absetzen, filtrirt möglichst rasch durch ein genässtes Filter, säuert das klare Filtrat sofort mit Salzsäure an und dampft in einer Porcellanschale soweit ein, bis sich die Flüssigkeit mit einer Krystallhaut überzieht. Man überlässt die Flüssigkeit bedeckt 24 Stunden der Krystallisation, saugt die Mutterlauge aus dem ausgeschiedenen Krystallbrei ab, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet das Salz auf unglasirten Thontellern.

Metaphenylendiaminlösung, schwefelsaure (zur Prüfung auf salpetrige Säure).

Man löst 5 g reines, bei 63° schmelzendes Metaphenylendiamin in destillirtem Wasser, fügt sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und füllt mit destillirtem Wasser zum Liter auf. Sollte die betreffende Lösung von vornherein gefärbt sein oder sich beim Aufbewahren gefärbt haben, so ist sie vor der Benutzung durch Erwärmen mit ausgeglühter Thierkohle zu entfärben.

Molybdänsäurelösung
(zur Prüfung auf Phosphorsäure).

Man löst 40 g käufliches, reines Ammoniummolybdat (molybdänsaures Ammoniak) in 160 ccm 10-procentiger Ammoniakflüssigkeit (von 0,9593 Volumgewicht bei 14°) und 240 ccm Wasser und giesst die Lösung unter Umrühren in 1000 ccm 20-procentiger Salpetersäure (von 1,12 Volumgewicht bei 15°). Die Lösung darf durch Erwärmen bis auf 60° nicht getrübt werden. Sie wird mit noch etwas starker Salpetersäure versetzt, wenn diese Erscheinung eintreten sollte.

Zu der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure verwendet man eine etwas stärkere Lösung:

40 g Ammoniummolybdat werden in 160 ccm 10-procentigem Ammoniak und 240 ccm destillirten Wassers aufgelöst und die Lösung in 600 ccm 27,5-procentige Salpetersäure unter Abkühlen eingegossen.

α-Naphtylamin-Sulfanilsäurelösung
(zur Prüfung auf salpetrige Säure).

Man löst:

1) 0,5 g Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure, $H_2N . C_6H_4 . SO_3H + 2H_2O$) in 150 ccm einer 30-procentigen Essigsäure vom spec. Gewicht 1,041;

2) 0,1 g reines, bei 50° schmelzendes α-Naphtylamin durch Kochen mit 20 ccm destillirten Wassers. Man giesst die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstande ab und vermischt sie mit der Sulfanilsäurelösung.

Man füllt die α-Naphtylamin-Sulfanilsäurelösung in kleine, durch Korkstopfen gut verschlossene Fläschchen ab. Zum Schutz gegen das Eindringen von Luft überzieht man die Stopfen mit einer Schicht geschmolzenen Paraffins.

Lunge empfiehlt, die Lösung, wenn sie durch Berührung mit atmosphärischer Luft (welche stets salpetrige Säure enthält) roth geworden ist, durch Schütteln mit Zinkstaub zu entfärben. Da die Entfärbung aber ziemlich langsam vor sich geht, so ist es ebenso bequem, die Lösung von Neuem anzufertigen. Man bereite sich desshalb nie einen grösseren Vorrath an solcher und suche sie in genügender Weise gegen Luft zu schützen.

Natriumacetatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches, krystallwasserhaltiges Natriumacetat (essigsaures Natrium) in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, noch durch Baryumchlorid, noch durch Ammoniumoxalat, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitrat verändert werden.

Natriumcarbonat (Soda).

Man wendet fein gepulverte, reine Soda an. Die Prüfung auf Reinheit geschieht wie bei der Natriumcarbonatlösung.

Natriumcarbonatlösung (Sodalösung).

Man löst 2,7 Theile reine, krystallisirte Soda in 5 Theilen destillirten Wassers auf.

Die Lösung darf, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, weder von Baryumchlorid-, noch von Silbernitratlösung getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Kaliumsulfocyanid roth oder beim Erwärmen mit Molybdänsäurelösung gelb färben oder einen ebenso gefärbten Niederschlag liefern, und soll, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in destillirtem Wasser keinen Rückstand (Kieselsäure) hinterlassen. Die zur qualitativen oder quantitativen Prüfung auf Ammoniak dienende Sodalösung darf ferner, mit etwa dem zwanzigfachen Volum ammoniakfreien destillirten Wassers verdünnt, mit Nessler'schem Reageus nicht die geringste Färbung geben. Eine Lösung, welche dieser Anforderung nicht entspricht, lässt sich dadurch leicht von vorhandenen Spuren von Ammoniak befreien, dass man daraus etwa den fünften Theil des Lösungswassers abdestillirt und sie nachher mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser wieder auffüllt.

Mit Cyankalium andauernd in einer Glasröhre im Kohlensäurestrome geschmolzen, darf das Salz keine Spur eines dunklen Anfluges (Arsen) geben.

Natriumhydratlösung (Natronlauge).

1) Man wendet reine, käufliche Natronlauge von 1,13 bis 1,15 Volumgewicht und einem Gehalt von 11,5 bis 13 Procenten Natriumhydrat an. Dieselbe sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure und werde durch Ammoniumsulfidlösung nicht geschwärzt.

2) Zum Nachweis der Thonerde, wie zu den quantitativen Bestimmungen des Ammoniaks nach Frankland und Armstrong, der Oxydirbarkeit des Wassers nach Schulze und des absorbirten Sauerstoffs nach Winkler wendet man nicht diese, sondern eine Natriumhydratlösung an, welche durch Auflösen von 1 Theil reinen käuflichen Natriumhydrats (aus Natrium) in 2 Theilen Wasser erhalten worden ist.

Tabelle,

welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente Natriumhydrat von verschieden concentrirten Natronlaugen verzeichnet.

Volumgewichte bei 15⁰.
(Nach Th. Gerlach.)

Volumgewicht	= Procente NaHO	Volumgewicht	= Procente NaHO	Volumgewicht	= Procente NaHO
1,070	6	1,236	21	1,395	36
1,081	7	1,247	22	1,405	37
1,092	8	1,258	23	1,415	38
1,103	9	1,269	24	1,426	39
1,115	10	1,279	25	1,437	40
1,126	11	1,290	26	1,447	41
1,137	12	1,300	27	1,457	42
1,148	13	1,310	28	1,468	43
1,159	14	1,321	29	1,478	44
1,170	15	1,332	30	1,488	45
1,181	16	1,343	31	1,499	46
1,192	17	1,353	32	1,509	47
1,202	18	1,363	33	1,519	48
1,213	19	1,374	34	1,529	49
1,225	20	1,384	35	1,540	50

Die Lösung des vollständig reinen Natriumhydrats muss, in einer Silberschale zur Trockne verdampft, einen in destillirtem

Wasser klar löslichen Rückstand liefern. Die mit etwa dem zwanzigfachen Volum reinen, destillirten Wassers verdünnte Lösung darf durch Nessler's Reagens nicht gefärbt oder gefällt werden (Ammoniak) und Chamäleonlösung auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure nicht entfärben (organische Substanzen). Sie darf ferner, mit Salzsäure angesäuert und danach mit Ammoniak übersättigt, auch nach längerer Zeit keine Trübung geben (Thonerde) und muss, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Molybdänsäurelösung erwärmt, farblos und klar bleiben (Phosphorsäure).

Natriumhypochloritlösung (zur Prüfung der Arsenspiegel).

Man leitet in eine kalt gehaltene, ca. 15-procentige, verdünnte Natronlauge Chlor, bis sie nahezu damit gesättigt ist.

Die Lösung enthält Natriumchlorid neben Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natrium).

Natriumnitrat (Natronsalpeter).

Man wendet reines, käufliches, gepulvertes Natriumnitrat an.

Natriumphosphatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Natriumphosphat (phosphorsaures Natrium) in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die mit Ammoniak versetzte Lösung darf selbst beim Erwärmen nicht getrübt werden. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryumchlorid und Silbernitrat bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollständig und ohne Aufbrausen verschwinden.

Natriumsalicylat (salicylsaures Natrium).

Das in den Apotheken käufliche, reine Präparat.

Natriumthiosulfatlösung (thioschwefelsaures Natrium).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, krystallisirtes Natriumthiosulfat, $Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$, in 8 Theilen destillirten Wassers.

Nessler's Reagens
(alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung, zur Prüfung auf Ammoniak).

50 g Kaliumjodid werden in etwa 50 ccm heissen, destillirten Wassers gelöst und mit einer concentrirten, heissen Quecksilber-

chloridlösung versetzt, bis der dadurch gebildete rothe Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen; 20 bis 25 g Quecksilberchlorid sind hierzu erforderlich. Man filtrirt, vermischt mit einer Auflösung von 150 g Kaliumhydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 ccm) der Quecksilberchloridlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muss in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Wenn sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz bildet, so hindert das die Anwendung des Nessler'schen Reagens nicht; man nimmt die zum Versuche nöthige Menge der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus.

Paradiazobenzolsulfosäure
(zum Nachweis thierischer Auswurf- und Verwesungsstoffe).

Das käufliche, im Handel auch unter der Bezeichnung Acidum diazobenzolsulfuricum erscheinende Präparat. Es sei weiss, oder nur schwach gelb gefärbt; es werde unter Licht- und Luftabschluss aufbewahrt.

Für die Versuche halte man keine Lösung vorräthig, weil sich dieselbe bald gelb bis braun färbt, sondern stelle sich jeweils vor dem Gebrauch eine solche durch Auflösen einiger Körnchen der Säure in einem Tropfen Natronlauge her und verdünne mit einigen Cubikcentimetern destillirten Wassers.

Phenolphtaleïnlösung.

Bei dem Einstellen fixer Alkalien (Kali- oder Natronlauge, Baryt- und Kalkwasser) kann man an Stelle von Lackmustinctur als Indicator einige Tropfen einer Lösung von 1 g Phenolphtaleïn in 100 ccm Alkohol von 60 Volumprocenten anwenden. Phenolphtaleïn wird durch Säuren nicht, durch fixe Basen aber roth gefärbt. Phenolphtaleïn darf aber unter keinen Umständen zur Titration von Ammoniak oder überhaupt in Flüssigkeiten, welche Ammoniaksalze enthalten, verwendet werden, da es unter diesen Bedingungen ganz untauglich ist.

Spuren von freiem Ammoniak rufen in der wässerig-alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn allerdings ebenfalls eine deutliche Violettfärbung hervor. Wenn man aber z. B. 10 ccm $^1/_{10}$ normale Oxalsäure mit einigen Cubikcentimetern der gegen Lackmus völlig neutral reagirenden Lösung eines Ammoniaksalzes und

4 bis 5 Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt, so tritt in Folge einer noch nicht aufgeklärten Umsetzung nach dem Hinzufügen von 10 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge durchaus keine Rothfärbung der Flüssigkeit ein, sondern es ist ein weiterer erheblicher Zusatz von Kalilauge erforderlich, um diese Erscheinung hervorzurufen. Das Phenolphtaleïn büsst also bei der Anwesenheit von Ammoniaksalzen so sehr an Empfindlichkeit ein, dass das Ergebniss der alkalimetrischen Probe um mehrere Procente gefälscht werden kann.

Platinchloridlösung.

Man löst reines, käufliches Platinchlorid in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung soll, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, einen Rückstand liefern, welcher sich in Alkohol bezw. Aetheralkohol (1 Vol. Aether auf 4 Vol. Alkohol) klar löst.

Will man das Patinchlorid selbst bereiten, so übergiesst man Platinspäne, die man durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt hat, in einem enghalsigen Kolben mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, erwärmt und setzt von Zeit zu Zeit von Neuem kleine Mengen von Salpetersäure hinzu, bis alles Platin gelöst ist. Die Auflösung geht am schnellsten von statten, wenn man den Kolben mit einem durchbohrten Korke verschliesst, in die Durchbohrung eine zweifach gebogene Glasröhre schiebt und das freie Ende der letzteren einige Centimeter weit in Quecksilber eintauchen lässt. Das Platin wird auf diese Weise mit dem Königswasser unter etwas erhöhtem Drucke digerirt. Die Lösung wird unter Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Mit dem dickflüssigen Rückstande verfährt man, wie mit käuflichem Platinchlorid.

Quecksilber.

Man wendet reines Quecksilber an, welches beim Fliessen vollständig abgerundet bleibt. Das im Handel vorkommende Quecksilber enthält häufig kleine Mengen anderer Metalle als Verunreinigungen. Dieselben verursachen, dass das Quecksilber beim Laufen auf einer schwach geneigten Fläche einen Schweif zieht, welcher aus den Amalgamen der fremden Metalle mit viel Quecksilber besteht.

Man reinigt das Quecksilber[1]), indem man es aus einem Stechheber mit sehr feiner Oeffnung in eine $1^1/_4$ m hohe und 5 cm

[1]) Siehe L. Meyer, Zeitschrift für analyt. Chemie 2, 241.

weite Glasröhre fliessen lässt, welche man mit 100 ccm Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht beschickt und mit Wasser aufgefüllt hat. Am unteren Ende dieser Röhre ist eine engere angeschmolzen, die erst 15 cm aufwärts und dann abwärts gebogen ist und durch welche das gereinigte Metall abläuft.

Man lässt dasselbe in eine dickwandige Flasche laufen, welche wenig über dem Boden mit einer Abflussvorrichtung versehen und deren obere Oeffnung mit einem Trichter verschlossen ist. Nach dem Einfüllen des Quecksilbers giesst man durch den Trichter etwas concentrirte Schwefelsäure ein, so dass das Quecksilber unter einer Schicht von concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt und dadurch stets trocken und frei von allen Verunreinigungen gehalten wird, die bei gewöhnlicher Temperatur in die Schwefelsäure übergehen.

Quecksilberkaliumjodidlösung, alkalische.

Siehe: Nessler's Reagens, Seite 388.

Rhodanammoniumlösung.

Siehe: Ammoniumsulfocyanidlösung, Seite 376.

Rosolsäurelösung
(zur Prüfung auf freie Kohlensäure).

Man löst 1 Theil reine Rosolsäure in 500 Theilen 80-procentigen Alkohols und neutralisirt durch tropfenweises Zusetzen von Barytwasser bis zum Eintritt einer deutlichen Rothfärbung. Man bewahrt die Lösung in gut verschlossener Flasche auf.

Säuregemisch
(zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl).

Man trägt 200 g käufliches, pulveriges Phosphorsäureanhydrid (Phosphorpentoxyd) in soviel concentrirte, reine, ammoniakfreie Schwefelsäure ein, dass das ganze 1 Liter betrage.

Salpetersäure.

Man wendet reine, käufliche Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht an, welche 32 bis 33 Procent Salpetersäure (HNO_3) enthält.

Die Salpetersäure muss farblos sein und darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Silbernitrat- und Baryumchloridlösung dürfen sie nicht trüben. Vor dem Zusatze dieser Reagentien ist die Säure stark mit destillirtem Wasser zu verdünnen, widrigenfalls salpetersaure Salze sich niederschlagen.

Tabelle,

welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente HNO_3 von verdünnten Salpetersäuren verzeichnet.

Volumgewicht bei 15°, bezogen auf Wasser von 0°.
(Nach J. Kolb.)

Volumgewicht	= Procente HNO_3	Volumgewicht	= Procente HNO_3	Volumgewicht	= Procente HNO_3
1,045	7,22	1,211	33,86	1,312	49,00
1,067	11,41	1,218	35,00	1,317	49,97
1,077	13,00	1,225	36,00	1,323	50,99
1,089	15,00	1,237	37,95	1,346	55,00
1,105	17,47	1,244	39,00	1,374	60,00
1,120	20,00	1,251	40,00	1,400	65,07
1,138	23,00	1,257	41,00	1,429	71,24
1,157	25,71	1,264	42,00	1,442	75,00
1,166	27,00	1,274	43,53	1,463	80,96
1,172	28,00	1,284	45,00	1,478	85,00
1,179	29,00	1,295	46,64	1,495	90,00
1,185	30,00	1,298	47,18	1,514	95,27
1,192	31,00	1,304	48,00	1,530	99,84
1,198	32,00				

Salpetersäure, rauchende.

Eine klare, rothbraune Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,45 bis 1,50, welche an der Luft rothbraune, erstickende Dämpfe ausstösst.

Auf dem Platinblech verdampft, darf sie keinen Rückstand hinterlassen; mit dem 100fachen Volum destillirten Wassers verdünnt, darf sie weder mit Silbernitrat, noch mit Chlorbaryum eine Trübung hervorrufen.

Salpetrige Säure, in Schwefelsäure gelöst (zur Bestimmung des Jods in Mineralwässern).

In einem Kölbchen wird grob gepulverte, arsenige Säure mit concentrirter Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spec. Gew. erwärmt und die sich entwickelnde salpetrige Säure in Schwefelsäure unter Abkühlen bis zur Sättigung eingeleitet.

Salzsäure.

Siehe: Chlorwasserstoffsäure, Seite 377.

Schwefel.

Das in den Apotheken käufliche, gelblichweisse, reine Schwefelpulver (Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch). Es muss auf dem Platinblech verbrennen, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen.

Schwefelammoniumlösung.

Siehe: Ammoniumsulfidlösung, Seite 375.

Schwefelkohlenstoff.

Man wendet gereinigten Schwefelkohlenstoff an. Das Reinigen des Schwefelkohlenstoffs geschieht durch Schütteln desselben mit Quecksilber und vorsichtiges Abdestilliren aus dem Wasserbad, wobei selbstverständlich keine Kautschukverbindungen benutzt werden dürfen.

Schwefelsäure, concentrirte.

Man wendet käufliche, rectificirte, reine Schwefelsäure von 1,83 Volumgewicht an.

Chemisch reine Schwefelsäure muss farblos sein; sie darf sich, in einem Proberöhrchen mit farbloser Eisensulfatlösung übergossen, an der Berührungsstelle nicht dunkel färben (Salpetersäure, Untersalpetersäure); sie darf, mit 20 Theilen destillirten Wassers verdünnt, Zinkjodidstärkelösung nicht bläuen (Untersalpetersäure); sie muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre keinen Anflug von Arsen giebt; sie muss, in einem Platingefässe erhitzt, sich vollständig verflüchtigen, und, mit Weingeist vermischt, vollkommen klar bleiben (Blei, Calcium, Eisen).

Schwefelsäure, verdünnte.

Dieselbe wird bereitet, indem man 3 Volumina destillirten Wassers allmählich und unter Umrühren mit 1 Volum der obigen concentrirten, reinen Schwefelsäure versetzt.

Tabelle,

welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente H_2SO_4 von verdünnten Schwefelsäuren verzeichnet.

Volumgewichte bei 15°, bezogen auf Wasser von 0°.
(Nach J. Kolb.)

Volumgewicht	= Procente H_2SO_4	Volumgewicht	= Procente H_2SO_4	Volumgewicht	= Procente H_2SO_4
1,037	5,8	1,200	27,1	1,370	46,9
1,075	10,8	1,210	28,4	1,383	48,3
1,083	11,9	1,220	29,6	1,397	49,8
1,091	13,0	1,231	30,9	1,410	51,2
1,100	14,1	1,241	32,2	1,424	52,6
1,108	15,2	1,252	33,4	1,438	54,0
1,116	16,2	1,263	34,7	1,453	55,4
1,125	17,3	1,274	36,0	1,498	59,6
1,134	18,5	1,285	37,4	1,563	65,5
1,142	19,6	1,297	38,8	1,615	70,0
1,152	20,8	1,308	40,2	1,671	74,7
1,162	22,1	1,320	41,6	1,732	79,9
1,171	23,3	1,332	43,0	1,796	86,5
1,180	24,5	1,345	44,4	1,842	100,0
1,190	25,8	1,357	45,6		

Schwefelwasserstoffwasser.

Man bereitet dasselbe, indem man Schwefelwasserstoffgas, mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure aus Schwefeleisen entwickelt, in ausgekochtes, möglichst kaltes, destillirtes Wasser leitet, bis das Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche mit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen der Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas aufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, sonst erleidet es bald Zersetzung.

Die Lösung muss klar sein, im hohen Grade den Geruch nach Schwefelwasserstoff besitzen und mit Eisenchloridlösung einen starken Niederschlag von Schwefel geben; bei Zusatz von Am-

moniak darf sie nicht schwärzlich werden und, in einem Platingefässe verdampft, keinen Rückstand hinterlassen.

Will man an Stelle von Schwefelwasserstoffwasser Schwefelwasserstoffgas anwenden und kommt es darauf an, dass das letztere vollständig arsenfrei sei, so empfiehlt sich der folgende Kunstgriff, dessen Prof. E. Baumann in Freiburg sich nach einer privaten Mittheilung seit längerer Zeit für die Zwecke der gerichtlichen Analyse mit Vortheil bedient hat.

Man sättigt mit Schwefelwasserstoff, aus gewöhnlichem Schwefeleisen und roher Salzsäure entwickelt, Natronlauge, bringt die Lösung des erzeugten Natriumsulfhydrats in einen Kugeltrichter und lässt sie in verdünnte Schwefelsäure tropfen, wobei sich ein regelmässiger Strom reinen, arsenfreien Schwefelwasserstoffs entwickelt.

Schweflige Säure.

Man bereitet dieselbe, indem man Schwefelsäureanhydrid — aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen, oder durch Eintropfen käuflicher Natriumbisulfitlösung in verdünnte, erhitzte Schwefelsäure entwickelt — bis zur Sättigung in kalt gehaltenes, destillirtes Wasser leitet.

Silbernitratlösung (Höllensteinlösung).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, geschmolzenes Silbernitrat in 20 Theilen destillirten Wassers auf.

Aus der Auflösung des Silbernitrats, deren Reaction neutral sein soll, muss durch verdünnte Salzsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, so dass die von dem Silberchlorid abfiltrirte Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand hinterlässt und von Schwefelwasserstoff nicht gefällt oder gefärbt wird.

Sie wird in dunkelgefärbter Flasche aufbewahrt.

Silbersulfatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Silbersulfat in 250 Theilen destillirten Wassers. Die Lösung darf keinerlei Reaction auf Salpetersäure oder salpetrige Säure geben.

Sie wird in dunkelgefärbter Flasche aufbewahrt.

Stärkelösung.

Siehe: Zinkjodidstärkelösung, Seite 397.

Wasser, destillirtes.

Man destillirt möglichst reines, natürliches Wasser aus wohlgereinigten Kupfer- oder Glasgefässen zu drei Viertheilen ab und wendet zur Condensation der Wasserdämpfe ein Kühlrohr von reinem Zinn oder einen Liebig'schen Glaskühler an.

Will man in jedem Falle ein von Ammoniak und salpetriger Säure vollständig freies destillirtes Wasser gewinnen, so vermische man das zu destillirende Wasser mit 2 Procent einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat und lasse das Gemisch 24 Stunden stehen. Man destillirt, versetzt das Destillat mit einer geringen Menge von Kaliumhydrosulfatlösung (Lösung von saurem, schwefelsaurem Kalium) und destillirt von Neuem, indem man die zuerst übergehenden Antheile des zweiten Destillates verwirft.

Wenn ein Apparat zur Verfügung steht, bei welchem die Wasserdämpfe durch Luftkühlung etc. zuerst unvollständig condensirt werden und danach erst zur weiteren Condensation in die Kühlschlange eintreten, so ist ein von Ammoniak und salpetriger Säure völlig freies destillirtes Wasser leicht zu gewinnen, wenn man das in dem Luftcondensationsapparat verdichtete, noch heisse Wasser abzieht und wohlbedeckt an einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Orte erkalten lässt.

Bei der Destillation des Wassers kommt Alles darauf an, dass die anzuwendenden Apparate rein sind und dass das zu destillirende Wasser kein Ammoniak und keine organischen Substanzen enthält.

Ein continuirlicher Destillirapparat, wie er in den meisten grösseren Laboratorien im Gebrauche ist, liefert, sofern er mit gutem Wasser beschickt wird, fast immer völlig reines, destillirtes Wasser.

Bei dem im ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin angewandten Destillirapparat, welcher mit Berliner Leitungswasser gespeist wird, umspülen die heissen Wasserdämpfe ein System von Wasserbädern, werden dort theilweise verdichtet und treten danach erst in die Kühlschlange ein. Das zuerst condensirte, heiss abgezogene und erkaltete Wasser erwies sich in allen Fällen frei von Ammoniak; das in der Schlange verdichtete Wasser war bis auf kaum nachweisbare Spuren ebenfalls frei von diesen Verbindungen. Als man jedoch einmal absichtlich eine geringe Menge Ammoniak in die Destillirblase gebracht hatte, konnte in dem in der Schlange verdichteten Wasser länger als vier Wochen deutlich Ammoniak nachgewiesen werden; das zwischen den Wasserbädern

condensirte Wasser war dagegen am zweiten Tage vollständig frei von demselben. Es ist dies ein Beweis, mit wie grosser Hartnäckigkeit die Gefässe Spuren von Ammoniak zurückhalten und wie sehr gerade heisse Wasserdämpfe geeignet sind, das destillirte Wasser von den letzten Spuren flüchtiger Verbindungen zu befreien.

Reines, destillirtes Wasser muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, darf, in einem Platingefässe verdampft, nicht den geringsten Rückstand hinterlassen, mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt, nicht die geringste Bläuung (salpetrige Säure) und, mit Nessler's Reagens vermischt, keine Gelbfärbung (Ammoniak) geben.

Weinsäurelösung (zur Prüfung auf Kalium).

Man löst 1 Theil reine, käufliche, beim Glühen ohne Hinterlassung eines mineralischen Rückstandes verbrennende Weinsäure in 4 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung zersetzt sich bei längerem Aufbewahren in Folge von Schimmelbildung, wesshalb sie von Zeit zu Zeit frisch bereitet werden muss.

Zink.

Man wendet zum Beschicken der Wasserstoffentwickelungsapparate Stückchen von Zinkblech an, welche man durch Abwaschen und Behandeln mit verdünnter Salzsäure von äusseren Verunreinigungen befreit hat.

Soll das Zink zur Anstellung der Seite 59 und 60 erläuterten Arsenprobe verwendet werden, so muss es völlig rein und namentlich frei von jeder Spur von Arsen sein. Die Prüfung auf Arsen wird in dem daselbst beschriebenen Apparat von Marsh ausgeführt.

Zinkjodidstärkelösung.

Man zerreibt 4 g Stärkemehl in einem Porcellanmörser mit wenig Wasser und fügt die dadurch entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 20 g käuflichen, reinen Zinkchlorids in 100 ccm destillirten Wassers. Man setzt das Erhitzen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers fort, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Man verdünnt mit destillirtem Wasser, setzt 2 g käufliches, reines und trockenes Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtrirt. Die Filtration geht langsam von statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunklen aufbewahrt, farblos bleibt.

Die Lösung, mit dem fünfzigfachen Volum destillirten Wassers verdünnt, darf sich bei dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durchaus nicht blau färben.

B. Titrirte Lösungen, zum Gebrauch bei den quantitativen Bestimmungen einzelner Bestandtheile der Wässer.

Baryumchloridlösung, $^1/_{10}$ normale.

Man löst 12,2 g reines, trockenes, krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) in destillirtem Wasser und verdünnt zu 1 Liter.

Chamäleonlösungen.

Siehe: Kaliumpermanganatlösungen, Seite 401.

Eisenoxydullösung, $^1/_{100}$ normale.

Man löst 3,92 g reines, trockenes, krystallisirtes Eisenammoniumsulfat [$FeSO_4$ $(NH_4)_2$ $SO_4 + 6H_2O$, Mohr'sches Salz] in 1 Liter ausgekochten und wieder erkalteten destillirten Wassers.

Indigolösung, titrirte,
(zur Bestimmung der Salpetersäure nach Marx-Trommsdorff).

Man trägt 1 Theil reines, fein zerriebenes, käufliches Indigblau (Indigotin) unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Theile rauchende Schwefelsäure ein. Die Säure färbt sich dadurch sofort tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des Indigblaues zerstört wird. Es empfiehlt sich, etwas reine concentrirte Schwefelsäure hinzuzufügen und das Mischgefäss durch Einstellen in kaltes Wasser abzukühlen, sobald die Reaction heftig wird. Wenn alles Indigblau eingetragen worden ist, bedeckt man das Gefäss, lässt kurze Zeit absetzen, giesst die blaue Flüssigkeit in die vierzigfache Menge destillirten Wassers, mischt, filtrirt und verdünnt so weit mit destillirtem Wasser, dass dieselbe anfängt, in 12 bis 15 mm dicken Schichten durchsichtig zu werden. Darauf vermischt man genau 1 ccm der hierunter stehenden Kaliumnitratlösung mit 24 ccm destillirten Wassers, versetzt das Gemisch schnell mit 50 ccm reiner

concentrirter Schwefelsänre und ermittelt in der bei der Methode von Marx-Trommsdorff beschriebenen Weise die Anzahl Cubikcentimeter Indigolösung, welche erforderlich ist, um der heissen Flüssigkeit eine grünlichblaue Färbung zu ertheilen. Man wiederholt den Versuch mit Gemischen aus 2 ccm der Salpeterlösung und 23 ccm Wasser, wie aus 3 ccm der Salpeterlösung und 22 ccm Wasser; man muss dabei genau die doppelte und dreifache Menge Indigolösung verbrauchen. Man wählt eine solche Concentration, dass 6 bis 8 ccm der Indigolösung 1 mg Salpetersäure (N_2N_5) entsprechen.

Die zum Einstellen der Indigolösung erforderliche Kaliumnitratlösung wird hergestellt, indem man 1,871 g reines, trockenes Kaliumnitrat (Salpeter) in 1 Liter destillirten Wassers löst; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Salpetersäure (N_2O_5).

Jodlösung, $^1/_{100}$ normale.

Man trocknet käufliches, reines, sublimirtes Jod längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure. Enthält dasselbe Chlor, so muss es vorher nochmals sublimirt werden. Man vermischt es zu diesem Zwecke mit einem Viertel seines Gewichtes Kaliumjodid und führt die Sublimation zwischen zwei grossen Uhrgläsern aus, von denen man das untere auf eine heisse Eisenplatte stellt.

Man bringt 1,27 g reines, trockenes Jod in eine Literflasche, fügt eine Lösung von 2 g reinem Kaliumjodid in 20 ccm Wasser hinzu und verdünnt mit destillirtem Wasser zum Liter, sobald sich alles Jod gelöst hat. Das Jodkalium muss vollkommen frei von Jodsäure sein; es darf, in Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Stärkelösung keine Blaufärbung geben.

Kalilauge, normale.

Man löst 65 bis 70 g käufliches, von Kohlensäure möglichst freies, gereinigtes Kaliumhydrat oder 230 g (175 ccm) kohlensänrefreie Kalilauge von 1,3 bis 1,35 Volumgewicht, welche 31 bis 34 Procent Kaliumhydrat enthält, in 1 Liter destillirten Wassers und füllt mit dieser Lösung eine Bürette. Man misst alsdann mit Hülfe einer Bürette oder Pipette 10 ccm der normalen Oxalsäure ab, bringt dieselben in ein Becherglas, fügt 60 bis 80 ccm destillirten Wassers und einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt unter stetem Umrühren aus der Bürette Kalilauge, zuletzt vorsichtig und tropfenweise, hinzufliessen, bis ein Tropfen derselben die Flüssigkeit im Becherglase eben dauernd röthet. Man gebraucht dazu von der

obigen Kalilauge etwas weniger als 10 ccm. Wenn z. B. 9,5 ccm verbraucht worden sind, so verdünnt man im Mischcylinder 950 ccm der Kalilauge genau zu 1 Liter, damit sie normal werde. Man überzeugt sich alsdann durch einen zweiten, in derselben Weise ausgeführten Versuch, ob 10 ccm der normalen, mit Lackmustinctur versetzten Oxalsäure von 10 ccm der eingestellten Kalilauge genau neutralisirt, d. h. durch den letzten einfallenden Tropfen der Kalilauge roth gefärbt werden. Sollte das nicht sofort der Fall sein, so fügt man je nach dem Ausfall des letzten Versuches so lange wenig Wasser oder concentrirtere Kalilauge hinzu, bis die Kalilauge in der soeben präcisirten Weise genau auf die normale Oxalsäure einsteht.

$^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normale Kalilauge

erhält man durch Verdünnen der normalen Kalilauge auf das 10- bezw. 20-fache Volum. Der Titer dieser Lösungen wird mit $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normaler Oxalsäurelösung unter Benutzung von Phenolphtaleïnlösung als Indicator genau festgestellt.

Man kann mit Hülfe dieser Lösungen nach dem oben erläuterten Princip die zu alkalimetrischen Bestimmungen erforderlichen $^1/_1$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ normalen Schwefelsäuren (Salzsäuren) einstellen, indem man von wässerigen Lösungen dieser Säuren ausgeht, deren Gehalt den der $^1/_1$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ normalen Säuren noch etwas übertrifft.

Das käufliche Aetzkali enthält meist etwas Eisen, welches sich aus der Lauge nach einiger Zeit abscheidet. Man giesst alsdann die Lauge von dem Niederschlage ab und bewahrt sie in mit Kork- oder Gummistopfen gut verschlossenen Gefässen auf.

Kaliumchromatlösung, $^1/_{10}$ normale
(zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure nach Wildenstein, Seite 218).

Man stellt sich zunächst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus käuflichem, doppeltchromsaurem Kalium ein völlig schwefelsäurefreies Salz dar.

7,365 g reines, trockenes Kaliumbichromat werden in einer Literflasche in etwa 100 ccm destillirten Wassers gelöst. Dazu fügt man tropfenweise so viel reine Ammoniakflüssigkeit, bis die rothe Farbe der Lösung in eine rein gelbe übergegangen und also neutrales Ammonium-Kaliumchromat entstanden ist. Man füllt alsdann die Literflasche genau bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf.

Wenn man gleiche Raumtheile dieser Lösung und der $^1/_{10}$ normalen Baryumchloridlösung vermischt, so darf die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages nicht gefärbt erscheinen und, klar abgegossen, auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt werden, d. h. weder von dem Ammonium-Kaliumchromat, noch von dem Baryumchlorid einen Ueberschuss enthalten.

Kaliumpermanganatlösungen, titrirte.

Die Chamäleonlösungen ändern in Folge langsam fortschreitender Zersetzung des Kaliumpermanganats ihren Titer fortwährend. Man stellt sich desshalb Lösungen von empirischem Gehalt an Kaliumpermanganat her, deren Titer man mit normalen Oxalsäure- oder Eisenoxydulsalzlösungen einstellt und von Zeit zu Zeit controlirt.

Für die mit Hülfe von Kaliumpermanganat auszuführenden Bestimmungen dieses Buches sind Lösungen erforderlich, welche annähernd mit $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ normalen Kaliumpermanganatlösungen übereinstimmen.

a) Kaliumpermanganatlösung, gegen $^1/_{10}$ normale Oxalsäurelösung eingestellt

(zum Bestimmen des Kalkes nach Mohr).

Man löst 3,2 bis 3,5 g reines, käufliches, krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter destillirten Wassers.

Zur Feststellung des Titers dieser Lösung lässt man 25 ccm der $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung aus einer Bürette in eine etwa $^1/_2$ Liter fassende Kochflasche fliessen, fügt etwa 200 ccm destillirten Wassers und 10 ccm reine, concentrirte Schwefelsäure hinzu, erwärmt das Gemisch auf 60 bis 70° C. und setzt aus einer Blase- oder Glashahnbürette so lange von der Chamäleonlösung hinzu, bis schwache Röthung eintritt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung bemerkt man auf der Flasche; sie entsprechen $25 \times 2,8 = 70$ mg Kalk.

b) Kaliumpermanganatlösung, gegen $^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung eingestellt

(zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach Feldhaus-Kubel und der Oxydirbarkeit des Wassers nach Kubel und nach Schulze).

Man verdünnt obige Lösung (unter a) auf das Zehnfache, oder man löst 0,32 bis 0,35 g reines, krystallisirtes, käufliches Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser.

Zur Feststellung des Titers dieser Lösung werden 100 ccm reines destillirtes Wasser in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit weitem Halse mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Darauf lässt man aus einer Chamäleonbürette 3 bis 4 ccm der verdünnten Chamäleonlösung hinzufliessen, kocht 10 Minuten, entfernt vom Feuer und fügt aus einer Bürette 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäurelösung hinzu. Schliesslich wird die farblos gewordene Flüssigkeit mit der verdünnten Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter entsprechen 0,0063 g Oxalsäure, welche sich in 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäurelösung gelöst befinden, und enthalten genau 0,00316 g Kaliumpermanganat oder 0,0008 g für die Oxydation verfügbaren Sauerstoffs, welche zu der Umwandlung der obigen 0,0063 g Oxalsäure in Kohlensäure, oder von 0,0019 g salpetriger Säure zu Salpetersäure erforderlich sind.

Wenn reines Eisenammonsulfat (Mohr'sches Salz) zur Verfügung steht, so kann man die Einstellung auch mit einer $^1/_{100}$ normalen Eisenoxydullösung bewerkstelligen.

40 ccm der Seite 398 aufgeführten Eisenammonsulfatlösung werden mit destillirtem Wasser zu etwa 100 ccm verdünnt, mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und schliesslich mit der obigen Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Es ist zweckmässig, den Titer der Chamäleonlösung so zu stellen, dass 40 ccm derselben genau 40 ccm der $^1/_{100}$ normalen Eisenammoniumsulfatlösung entsprechen. 1 ccm Chamäleonlösung zeigt in diesem Falle 0,19 mg salpetrige Säure an. Im anderen Falle dividirt man 1,9 durch die Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Eisenlösung entsprechen, um die Milligramme salpetrige Säure zu erfahren, welche durch 1 ccm der Chamäleonlösung angezeigt werden.

Wenn der Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit Hülfe von Oxalsäure festgestellt worden ist, braucht man zu dem Verfahren von Feldhaus-Kubel nicht mehr eine genau einstehende $^1/_{100}$ normale Ferrosalzlösung, sondern kann sich eine geeignete Ferrosalzlösung durch Auflösen von 2,6 bis 3 g käuflichen Eisenvitriols in 1 Liter mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerten destillirten Wassers bereiten. Man stellt durch einen besonderen Versuch fest, wie viel Cubikcentimeter der obigen Chamäleonlösung 10 ccm dieser Ferrosalzlösung entsprechen.

Natriumthiosulfatlösung, $^1/_{100}$ normale.

Man löst 2,48 g durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes, gut getrocknetes Natriumthiosulfat[1]) ($Na_2S_2O_3 + 5 H_2O$) in destillirtem Wasser und verdünnt zum Liter.

Man prüft die Richtigkeit der Lösung, indem man sie gegen die $^1/_{100}$ normale Jodlösung (Seite 399) einstellt. 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Jodlösung, mit Wasser verdünnt und mit etwas Stärkelösung versetzt, erfordern genau 10 ccm der Natriumthiosulfatlösung, wenn dieselbe thatsächlich $^1/_{100}$ normal ist.

Man bewahre die Lösung an einem kühlen Ort, vor Licht geschützt, auf. Da sich ihr Titer mit der Zeit ändert, so controlire man denselben von Zeit zu Zeit durch Einstellen der Lösung gegen die erwähnte Jodlösung.

Nitritlösung, titrirte
(zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach Trommsdorff und Preusse und Tiemann).

Man löst etwa 2,3 g käufliches Kaliumnitrit in 1 Liter destillirten Wassers und ermittelt den Gehalt dieser Lösung an salpetriger Säure mit Hülfe der Feldhaus-Kubel'schen Methode. Man wendet zum Versuche 5 bis 10 ccm an. Aus dem Resultate berechnet man, eine wie starke Verdünnung erforderlich ist, um eine Lösung von einem Gehalt von 0,01 mg salpetriger Säure (N_2O_3) in 1 ccm zu erhalten. Die verdünnte Lösung wird natürlich nochmals geprüft.

Eine genaue Ermittelung des Gehaltes der Lösung an salpetriger Säure geschieht auch in folgender Weise[2]).

Man giebt in einen Kolben eine abgemessene Menge Kaliumpermanganatlösung, deren Titer mittelst $^1/_{10}$ normaler Oxalsäurelösung genau festgestellt worden ist, verdünnt mit destillirtem Wasser auf etwa das Fünffache, säuert mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure an, erwärmt auf ca. 40° und lässt aus einer Bürette von der Lösung der salpetrigen Säure so viel zufliessen, bis eben Entfärbung eintritt. Man berechnet aus dem Ergebniss, wie weit verdünnt werden muss, damit 1 ccm der Nitritlösung 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthalte, wobei man sich erinnert, dass 1 ccm $^1/_{10}$ normaler Chamäleonlösung 0,0019 g salpetriger Säure (N_2O_3) zu Salpetersäure oxydirt.

---

[1]) Das im Handel unter dem Namen „Natriumhyposulfit" oder „unterschwefligsaures Natrium" bekannte Salz.

[2]) Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie.

Man kann ferner auf folgende Art eine Nitritlösung von dem gewünschten Gehalte an salpetriger Säure herstellen:

Man versetzt eine concentrirte Lösung von käuflichem Kaliumnitrit (salpetrigsaurem Kalium) mit Silbernitratlösung, filtrirt das ausgefällte Silbernitrit ab und wäscht es auf dem Filter mit wenig kaltem, destillirtem Wasser. Man löst die Verbindung darauf in einer möglichst geringen Menge kochenden destillirten Wassers, stellt die Lösung zum Krystallisiren bei Seite, giesst sie später von den ausgeschiedenen Krystallen ab und trocknet die letzteren durch Auspressen zwischen Fliesspapier.

0,406 g reines, trockenes Silbernitrit werden in heissem, destillirtem Wasser gelöst und durch reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt. Nach dem Erkalten füllt man die Flüssigkeit, ohne von dem ausgeschiedenen Silberchlorid abzufiltriren, mit salpetrigsäurefreiem, destillirtem Wasser zum Liter auf. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, verdünnt man 100 ccm der darüberstehenden klaren Flüssigkeit abermals zu 1 Liter und verwendet diese Lösung zu den Versuchen; 1 ccm derselben enthält 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3).

Der Titer einer solchen Lösung hält sich lange Zeit unverändert, wenn man Sorge trägt, sie im Dunklen aufzubewahren.

Oxalsäurelösungen, normale.

Sowohl für die Herstellung der bei alkalimetrischen, als auch bei oxydimetrischen Bestimmungsmethoden nothwendigen Lösungen geht man häufig von der Normallösung der reinen, krystallisirten Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) als Urlösung aus.

Darstellung reiner Oxalsäure.

Die Oxalsäure des Handels ist gewöhnlich mit den primären Oxalaten der Alkalimetalle verunreinigt. Die primären Oxalate der Alkalimetalle sind in Wasser schwerer löslich als freie Oxalsäure. Man entfernt aus der käuflichen Oxalsäure die soeben erwähnten Verunreinigungen, indem man bei dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser einen Theil des zu reinigenden Präparates ungelöst lässt und ausserdem die zuerst fallende Krystallisation verwirft. Häufig enthält die käufliche Oxalsäure auch geringe Mengen anderer mineralischer Verunreinigungen, welche in den letzten Mutterlaugen zurückbleiben. Bei der Darstellung reiner Oxalsäure empfiehlt es sich daher, auch die letzten Mutterlaugen zu verwerfen und nur die mittleren Krystallisationen aufzusammeln. Reine Oxalsäure darf, auf Platinblech erhitzt, keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen. Sobald

die gereinigte Säure dieser Anforderung entspricht, wird sie nochmals aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Um feine Krystalle, welche Mutterlauge nicht einschliessen, zu erhalten, rührt man in diesem Falle die erkaltende Lösung fleissig mit einem Glasstabe um. Das gewonnene Krystallpulver wird in einer Centrifugalmaschine oder, eingebunden in reine, von der Appretur befreite Leinwand, an einem längeren Bindfaden mit der Hand ausgeschleudert und schliesslich zwischen Filtrirpapier gepresst, bis die Krystalle dieses nicht mehr befeuchten und daran durchaus nicht mehr haften bleiben.

a) Normale Oxalsäurelösung.

Man löst 63 g der reinen, auf die soeben angegebene Weise getrockneten Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) in destillirtem Wasser und verdünnt auf 1 Liter.

b) $^1/_{10}$ normale Oxalsäurelösung

(zur Bestimmung des Kalkes nach Mohr, Seite 100).

Man verdünnt 100 ccm der Normaloxalsäurelösung auf 1 Liter oder man löst 6,3 g der reinen, trockenen Säure zu 1 Liter.

1 ccm dieser Lösung fällt 2,8 mg Kalk.

c) $^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung

(zum Einstellen der etwa $^1/_{100}$ normalen Chamäleonlösung bei der Bestimmung der salpetrigen Säure nach Feldhaus-Kubel und der Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers nach Kubel und nach Schulze).

Man verdünnt 10 ccm der Normaloxalsäurelösung auf 1 Liter, oder man löst 0,63 g der reinen, trockenen Säure zu 1 Liter.

Rhodanammoniumlösung, $^1/_{10}$ normale

(zur maassanalytischen Bestimmung des Chlors nach Volhard).

Man löst ca. 8 g reines, trockenes, käufliches Rhodanammonium in 1 Liter destillirten Wassers und stellt diese Lösung genau auf die $^1/_{10}$ normale Silbernitratlösung ein. Man füllt zu dem Ende eine Bürette mit der obigen Rhodanammoniumlösung, bringt 10 ccm der $^1/_{10}$ normalen Silbernitratlösung in ein Becherglas, fügt 40 ccm destillirten Wassers, mindestens 5 Tropfen einer kalt gesättigten, chlorfreien Eisenalaunlösung und so viel concentrirte, reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure hinzu, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes soeben veschwindet. Alsdann lässt man so lange Rhodanammoniumlösung hinzufliessen, bis die über dem ausgeschiedenen Rhodansilber stehende Flüssigkeit eine lichtgelb bräunliche Farbe

annimmt, welche sich bei ruhigem Stehen etwa zehn Minuten lang unverändert hält. Gesetzt, man hätte hierzu 9,4 ccm der Rhodanammoniumlösung gebraucht, so würden 940 ccm derselben behufs Einstellung auf die $^1/_{10}$ normale Silberlösung im Mischcylinder mit destillirtem Wasser auf 1000 ccm zu verdünnen sein. Mit der auf die angegebene Weise eingestellten Rhodanammoniumlösung wiederholt man die obige Prüfung, um zu ermitteln, ob sie genau $^1/_{10}$ normal ist.

Schwefelleberlösung, titrirte

(zur Bestimmung des Ammoniaks nach Fleck, Seite 119).

In einem bedeckten Porcellantiegel werden 10 g einer Mischung aus gleichen Theilen trockenen Natriumcarbonats (reiner calcinirter Soda) und Kaliumcarbonats mit 4 g Schwefelpulver bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen. Man löst die erkaltete Masse in destillirtem Wasser, setzt 10 g trockenes Natriumhydrat hinzu, füllt das Ganze zum Liter auf, schüttelt um, lässt absetzen und filtrirt. Die klare, hochgelb gefärbte Lösung wird in gut verstöpselten Flaschen aufbewahrt.

Um den Wirkungswerth derselben festzustellen, bereitet man sich zunächst eine Quecksilberlösung von bestimmtem Gehalt. Man löst zu diesem Zwecke 9 bis 10 g reines, trockenes Quecksilberchlorid (Sublimat) in 1 Liter destillirten Wassers; 1,355 Theile Quecksilberchlorid entsprechen 1 Theil Quecksilber.

Man vermischt 10 oder 20 ccm dieser Lösung mit 8 bis 16 ccm Natriumthiosulfatlösung (1 : 8) und 10 bis 20 ccm destillirten Wassers und lässt zu dem Gemische aus einer Bürette unter Umrühren so lange von der Schwefelleberlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf Bleipapier gebracht, einen bräunlichen Ring erzeugt. Der Versuch wird mehrere Male wiederholt; man verfährt dabei genau, wie dies bei der Methode von Fleck beschrieben worden ist.

Die verbrauchten Cubikcentimeter der Schwefelleberlösung entsprechen dem in 10 oder 20 ccm der Quecksilberlösung enthaltenen Quecksilber.

Schwefelsäure, normale

(zur Herstellung der „Probeflüssigkeiten“ bei der Bestimmung der Salpetersäure aus dem Wasserstoffdeficit nach Ulsch).

200 g verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,19 werden mit 700 ccm destillirten Wassers verdünnt und mit Hülfe der

normalen Kalilauge der Titer dieser Lösung bestimmt. Aus dem Resultat berechnet man nach dem bei der Einstellung der normalen Kalilauge (Seite 399) erläuterten Princip, wie viel Wasser noch zugesetzt werden muss, damit die Schwefelsäure „normal" sei.

$^1/_5$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normale Schwefelsäure.

Durch Verdünnen der normalen Schwefelsäure auf das fünf-, bezw. zehn- und zwanzigfache Volum mit destillirtem Wasser gewinnt man die $^1/_5$ bezw. $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normalen Säurelösungen. Man controlirt den Titer dieser Säuren mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normalen Kalilaugen, deren Wirkungswerth mit den entsprechenden Oxalsäurelösungen genau festgestellt worden ist.

Seifelösungen, titrirte
(zu den Bestimmungen der Härte der Wässer).

Die Seifelösungen stellt man aus einer folgendermaassen bereiteten Kaliseife her:

150 Theile Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinen Kaliumcarbonats verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht vollständig klar ist, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade.

1. Methode von Clark (Seite 89).

Bereitung der titrirten Seifelösung.

20 Theile der obigen Kaliseife werden in 1000 Theilen verdünnten Alkohols von 56 Volumprocenten gelöst.

Darauf bringt man 100 ccm der hierunter aufgeführten Baryumchlorid- oder Baryumnitratlösung in das bei der Methode von Clark beschriebene Stöpselglas und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifelösung hinzufliessen, bis der charakteristische Schaum entsteht; man wird dazu weniger als 45 ccm Seifelösung gebrauchen. Die zu concentrirte Seifelösung wird mit Alkohol von 56 Volumprocenten verdünnt, bis von der Seifelösung genau 45 ccm erforderlich sind, um in 100 ccm der Baryumnitrat- oder der Baryumchloridlösung die Schaumbildung hervorzurufen.

Angenommen, es seien 15 ccm der zu concentrirten Seifelösung zur Schaumbildung nöthig gewesen, so werden 15 Raumtheile derselben mit 30 Raumtheilen Alkohol von 56 Volumprocenten verdünnt, was mit Hülfe eines Mischcylinders leicht geschehen kann.

Selbstverständlich wird die verdünnte Seifelösung nochmals geprüft und je nach dem Ausfalle dieser Prüfung mit noch etwas Alkohol oder concentrirter Seifelösnng versetzt, bis 45 ccm der Seifelösung genau 100 ccm der obigen Baryumnitrat- oder Baryumchloridlösung entsprechen.

Baryumnitrat- oder Baryumchloridlösung zum Einstellen der Seifelösnng,

Man löst 0,559 g bei 100° C. getrocknetes, reines Baryumnitrat [$Ba(NO_3)_2$] oder 0,523 g reines, trockenes Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2 H_2O$) in destillirtem Wasser und füllt genau bis zum Liter auf; 100 ccm dieser Lösungen enthalten die 12 mg Kalk oder 12 deutschen Härtegraden äquivalente Menge Baryum.

2. Methode von Boutron und Boudet (Seite 93).

Bereitung der titrirten Seifelösung.

Man löst 10 Theile der obigen Kaliseife in 260 Theilen Alkohol von 56 Volumprocenten, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, noch heiss, lässt erkalten und füllt damit das Hydrotimeter bis zum Theilstriche über 0 an. Darauf bringt man 40 ccm der hierunter beschriebenen Baryumnitratlösung in das bei der Methode von Boutron und Boudet beschriebene Stöpselglas und setzt von der Seifelösung bis zur Schaumbildung hinzu. Werden hierzu weniger als 22 auf dem Hydrotimeter verzeichnete Grade gebraucht, so ist die zu concentrirte Seifelösung mit Alkohol von 56 Volumprocenten zu verdünnen, bis genau 22° der Seifelösnng 40 ccm der obigen Baryumnitratlösung entsprechen.

Eine so concentrirte Seifelösung setzt im Winter zuweilen Flocken ab. Dieselben lösen sich leicht, wenn man die zugestöpselte Flasche in warmes Wasser stellt; der Titer der Lösung wird dadurch nicht verändert.

Baryumnitratlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,574 g reines, bei 100° C. getrocknetes Baryumnitrat in destillirtem Wasser und füllt genau bis zum Liter auf. 100 ccm dieser Lösung enthalten so viel Baryum, wie 22 mg Calciumcarbonat entspricht, und in 40 ccm derselben Lösung befindet sich die 8,8 mg Calciumcarbonat äquivalente Menge Baryum; die Lösung zeigt also eine Härte von 22 französischen Graden.

3. Methode von Wilson (Seite 95).

Bereitung der titrirten Seifelösung.

20 Theile der obigen Kaliseife werden, wie bei der Methode von Clark, in 1000 Theilen verdünnten Alkohols von 56 Volumprocenten gelöst. Darauf bringt man 100 ccm der hierunter stehenden Calciumchloridlösung in das bei der Methode von Clark beschriebene Stöpselglas, fügt 4 ccm einer kalt gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifelösung hinzufliessen, bis der charakteristische Schaum erscheint; man wird hierzu weniger als 36 ccm der concentrirten Seifelösung gebrauchen. Man verdünnt die letztere in der für die Methode von Clark beschriebenen Weise mit Alkohol von 56 Volumprocenten, bis genau 36 ccm Seifelösung 100 ccm der obigen Calciumchloridlösung entsprechen.

Calciumchloridlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,215 g reinen, gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, nimmt den Rückstand in destillirtem Wasser auf und verdünnt die Lösung genau bis zum Liter. 10 ccm derselben enthalten genau die 12 Theilen Kalk entsprechende Menge neutralen Calciumchlorides. Man kann in diesem Falle nicht Baryumchlorid- oder Baryumnitratlösung an Stelle der Calciumchloridlösung anwenden, weil eine der obigen Calciumlösung entsprechende Baryumlösung durch die bei der Methode von Wilson angewandte concentrirte Natriumcarbonatlösung sofort gefällt wird.

Silbernitratlösung, $^1/_{10}$ normale
(zur Bestimmung des Chlors nach Mohr, Seite 143).

Man löst 17 g reines, geschmolzenes, käufliches Silbernitrat in 1 Liter destillirten Wassers.

1 ccm der Lösung enthält die 0,00355 g Chlor entsprechende Menge Silber.

Uranlösung, titrirte
(zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure).

Man löst 10 bis 15 g gelbes Uranoxydnatron in Essigsäure, filtrirt die Lösung und verdünnt mit destillirtem Wasser zu 1 Liter.

Zur Feststellung des Titers dieser Lösung stellt man sich zunächst eine Phosphorsäurelösung von bestimmtem Gehalt dar. Man löst zu diesem Zwecke 5,043 g reines, nicht verwittertes, zer-

riebenes und durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem hygroskopischen Wasser befreites Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12$ aq.) in 1 Liter destillirten Wassers; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Phosphorsäure (P_2O_5).

20 ccm dieser Lösung werden mit 5 bis 6 ccm Essigsäure (29- bis 30procentiger) und etwa dem gleichen Volum destillirten Wassers versetzt. Man erhitzt das Gemisch in einem Becherglase auf 60 bis 80° C. und lässt darauf aus einer Bürette von der Uranlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf einem weissen Porcellanteller mit einem Tropfen stark verdünnter Kaliumferrocyanidlösung (gelber Blutlaugensalzlösung) zusammengebracht, eine schwache Bräunung hervorruft. Man muss Acht geben, dass der zu prüfende Tropfen nicht Antheile der Fällung enthalte und daher dem gebildeten Niederschlage einige Minuten Zeit geben, sich abzusetzen. Man verdünnt die Uranlösung, bis 1 ccm derselben 2 ccm der obigen Phosphorsäurelösung entspricht, also 2 mg Phosphorsäure (P_2O_5) anzeigt.

Bemerkung zu dem Verschluss der Büretten.

Die Anwendung von Quetschhähnen zum Verschliessen der Büretten ist mit dem Uebelstande verknüpft, dass die Gummischläuche an den zusammengesetzten Stellen häufig fest zusammenkleben und dadurch nach kurzer Zeit unbrauchbar werden. Statt der Quetschhähne wendet man zweckmässig die folgende Vorrichtung an:

Man bringt in dem Gummischlauche zwischen dem unteren Ende der Bürette und dem Abflussröhrchen ein an beiden Enden rund geschmolzenes Stückchen Glasstab von etwa 15 mm Länge an; der Gummischlauch wird dadurch vollständig abgeschlossen. Soll nun die Flüssigkeit abfliessen, so drückt man den Gummischlauch mit zwei Fingern zur Seite; man kann durch stärkeres oder geringeres Drücken eine weitere oder engere freie Rinne erzielen und dadurch das Abfliessen der titrirten Lösungen noch besser als mit Hülfe eines Quetschhahnes reguliren.

Tabelle der Atomgewichte der wichtigeren Elemente.

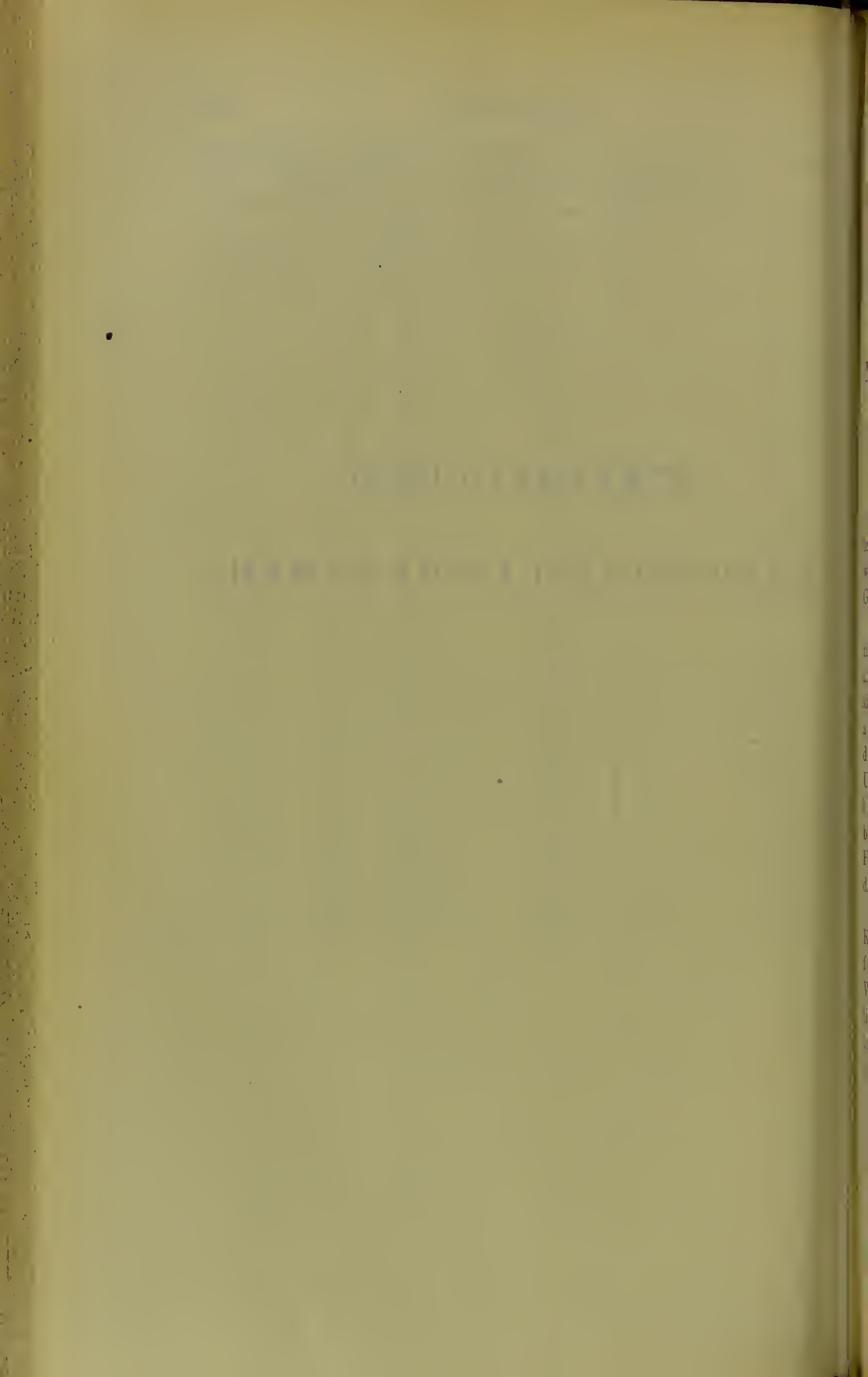
Name	Symbol	Atomgewichte	
		nach Loth. Meyer und Seubert	abgerundete Zahlen
Aluminium	Al	27,04	27
Antimon	Sb	119,6	120
Arsen	As	74,9	75
Baryum	Ba	136,86	137
Blei	Pb	206,39	207
Bor	Bo	10,9	11
Brom	Br	79,76	80
Calcium	Ca	39,91	40
Chlor	Cl	35,37	35,5
Chrom	Cr	52,45	52,5
Eisen	Fe	55,88	56
Jod	J	126,54	127
Kalium	K	39,03	39
Kohlenstoff	C	11,97	12
Kupfer	Cu	63,18	63
Lithium	Li	7,01	7
Magnesium	Mg	23,94	24
Mangan	Mn	54,8	55
Molybdän	Mo	95,9	96
Natrium	Na	22,995	23
Phosphor	P	30,96	31
Platin	Pt	194,34	194
Quecksilber	Hg	199,8	200
Sauerstoff	O	15,96	16
Schwefel	S	31,98	32
Silber	Ag	107,66	108
Silicium	Si	28,0	28
Stickstoff	N	14,01	14
Strontium	Sr	87,3	87,3
Uran	U	239,8	240
Wasserstoff	H	1,00	1
Zink	Zn	64,88	65
Zinn	Sn	117,35	118

Tabelle der Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von 1 bis 35° C., nach Regnault.

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
0	mm	0	mm	0	mm
1	4,940	12,5	10,804	24	22,184
1,5	5,118	13	11,162	24,5	22,858
2	5,302	13,5	11,530	25	23,550
2,5	5,491	14	11,908	25,5	24,261
3	5,687	14,5	12,298	26	24,988
3,5	5,889	15	12,699	26,5	25,738
4	6,097	15,5	13,112	27	26,505
4,5	6,313	16	13,536	27,5	27,294
5	6,534	16,5	13,972	28	28,101
5,5	6,763	17	14,421	28,5	28,931
6	6,998	17,5	14,882	29	29,782
6,5	7,242	18	15,357	29,5	30,654
7	7,492	18,5	15,845	30	31,548
7,5	7,751	19	16,346	30,5	32,463
8	8,017	19,5	16,861	31	33,405
8,5	8,291	20	17,391	31,5	34,368
9	8,574	20,5	17,935	32	35,359
9,5	8,865	21	18,495	32,5	36,370
10	9,165	21,5	19,069	33	37,410
10,5	9,474	22	19,659	33,5	38,473
11	9,792	22,5	20,265	34	39,565
11,5	10,120	23	20,888	34,5	40,680
12	10,457	23,5	21,528	35	41,827

II.

MIKROSKOPISCH-BAKTERIOLOGISCHER THEIL.



I.

Nothwendigkeit und Werth der mikroskopischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung.

Während die chemische Analyse der Trink- und Nutzwässer in hohem Grade ausgebildet ist und schon seit vielen Jahren geübt wird, ist die mikroskopische Untersuchung erst seit Kurzem zur Geltung gekommen.

Nachdem man erkannt hat, dass einige Infectionskrankheiten mit Sicherheit, andere mit Wahrscheinlichkeit auf geformte Wesen als ihre Urheber zurückgeführt werden müssen, hat die mikroskopische Untersuchung des Wassers Werth erhalten. Ausserdem aber ist der chemischen und mikroskopischen Wasseranalyse durch die bedeutungsvollen Entdeckungen Robert Koch's eine dritte Untersuchungsmethode an die Seite gestellt, nämlich die bakteriologische, welche zur Zeit an erster Stelle steht, sofern die Verbreitung von pathogenen Mikroorganismen durch das Wasser in Frage kommt; denn sie gewährt die Möglichkeit, das Wasser direct auf diese Krankheitserreger zu prüfen.

Bis jetzt ist es allerdings nur in wenigen Fällen gelungen, Krankheitserreger im Trinkwasser nachzuweisen, aber diese Befunde sind ausschlaggebend; würde die chemische Analyse jene Wässer als brauchbar gezeigt, würde das Mikroskop keine schädlichen oder verdächtigen Elemente aufgedeckt haben, der bakteriologische Nachweis allein hätte völlig genügt, die Wässer als gesundheitsgefährdend hinzustellen.

II.

Mikroskopischer Nachweis der anorganischen Stoffe.

Durch das Mikroskop lassen sich die im Wasser befindlichen geformten Stoffe, sowie diejenigen gelösten Substanzen nachweisen, welche nach Verdunstung des Wassers in fester Form zurückbleiben.

Der beim ruhigen Stehen eines Wassers sich bildende Bodensatz besteht zum grossen Theil aus anorganischem Material. Sehr häufig findet man Quarz, welcher als Hauptbestandtheil des Sandes in scharfeckigen, unregelmässig geformten, oft glänzenden Körperchen auftritt, die durch Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden, Taf. I, Fig. 1.

Lehm, Thon und Mergel bilden rundliche, gelbliche, ebenfalls gegen chemische Agentien sehr widerstandsfähige Körnchen. Der kohlensaure Kalk stellt eckige oder runde Partikelchen dar, welche sich durch Säurezusatz unter Kohlensäureentwickelung lösen und unter der Einwirkung von Schwefelsäure in die charakteristischen Krystalle des Gypses übergehen. Eisenverbindungen, z. B. Eisenrost, Taf. I, Fig. 2, Schwefeleisen, Taf. I, Fig. 3, zeigen sich als schwarze oder braune bis braungelbe amorphe Massen, oft auch als braune Schollen, welche nicht mit den scharfkantigen, tiefdunklen Kohlensplitterchen, Taf. I, Fig. 4, verwechselt werden dürfen. — Häufig findet man auch die Kieselpanzer von Diatomeen, Taf. VI, Fig. 49 a. b. c. d., welche an ihrem regelmässigen, zarten Gefüge leicht kenntlich sind. —

Hat man einen Tropfen Wasser verdunsten lassen, so scheiden sich, und zwar hauptsächlich am Rande des Verdunstungsfeldes, vorher gelöste Salze in krystallinischer Form ab. Zwar weist die chemische Analyse dieselben mit grösserer Sicherheit nach, als die mikroskopische Untersuchung; in manchen Fällen jedoch, zumal wenn es auf eine genauere Untersuchung nicht ankommt, genügt ein Blick auf den Verdunstungsrückstand, um die Anwesenheit von Salzen festzustellen. Da es erwünscht sein dürfte, beim Mikroskopiren gesehene Krystalle deuten zu können, so lassen wir nach dem

Vorgange Reichardt's[1]) einige der hauptsächlichsten Krystallisationsformen folgen.

1. Calciumcarbonat wird am häufigsten gefunden; es scheidet sich, wenn der Wassertropfen langsam verdunstet, in den meisten Fällen in sehr kleinen, krümeligen Massen ab, welche aus kugeligen und sphäroiden, seltener rhomboëdrischen Formen bestehen, Taf. I, Fig. 10. Bei rascher Verdunstung tritt die Gestalt der Rhomboëder schärfer zu Tage, doch herrschen die Sphäroide vor, wenn auch in etwas grösserer Form; nicht selten sind Arragonitkrystalle, Nadeln oder langgezogene Prismen, welche an den spitzen Winkeln oft gabelig oder verästelt erscheinen, Taf. I, Fig. 11. Durch Aufkochen des Wassers fällt ein grosser Theil des Calciumcarbonats aus, während Kochsalz, Gyps u. s. w. in Lösung bleiben; das Aufkochen kann also dazu dienen, das mikroskopische Bild klarer zu gestalten.

2. Chlornatrium findet sich in geringer Menge in fast allen natürlichen Wässern; erheblichere Mengen entstammen gewöhnlich dem menschlichen Haushalt. Charakteristisch für seine Krystallisationen ist der Würfel. — Da Kochsalz gewöhnlich nur in geringer Menge vorkommt, so sind die gut ausgebildeten Krystalle die selteneren; es zeigen indessen die Ansätze dazu, welche sich als treppenförmige Gebilde oder als Nadeln und Zacken darstellen, stets die charakteristische, rechtwinklige oder fast rechtwinklige Dreiecksspitze, Taf. I, Fig. 12.

Bei rascher Verdunstung scheinen die Nadel-, Kreuz- und Schwertgriffformen mehr zur Entwickelung zu kommen als die Octaëder und Würfel. Taf. I, Fig. 13.

3. Magnesiumsulfat scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Wassers als breite, flache, oft mit Einrissen versehene, federförmige oder palissadenartig neben einander stehende, bezw. sich kreuzende Krystalle aus, Taf. I, Fig. 14. Bleiben dieselben längere Zeit an der Luft liegen, oder bringt man sie für ein bis zwei Tage in den Exsiccator, so erscheinen sie makroskopisch weiss, mikroskopisch braun. Verdunstet man rasch bei mässiger Wärme, so entsteht eine dünne, glatte Haut, deren Existenz nur durch einen zufälligen Riss erkannt werden kann. Zieht man das Deckgläschen mit dem angetrockneten Tropfen durch die Flamme, so sieht man makroskopisch, dass der Rand sich an einzelnen Stellen leicht gehoben hat. Das Mikroskop zeigt dann kreisförmige, oder unregelmässig begrenzte, von vielen Rissen durchsetzte Blasen, Taf. I,

[1]) Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers. Halle 1880.

Fig. 15. Erhitzt man weiter, so bekommt der eingetrocknete Tropfen einen weissen Rand, während das mikroskopische Bild eine dunkle Bräunung der nach allen Richtungen hin zerplatzten dünnen Salzschicht wahrnehmen lässt.

4. Magnesiumcarbonat bildet sowohl beim raschen als langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung keine Krystalle, sondern nur rissige Häute; auch hier tritt bei energischem Erwärmen Bräunung ein.

5. Calciumsulfat (Gyps) findet sich im Wasser nicht selten. Die gewöhnliche Krystallisationsform sind lange, meistens zu Büscheln vereinigte Nadeln; ausserdem kommen kleine, wohlgeformte Tafeln und blattartige Bildungen vor, Taf. I, Fig. 16. Nach raschem Verdunsten zeigen sich nur Nadelanhäufungen und breite Blattformen, Taf. I, Fig. 17. Befindet sich wenig Gyps im Wasser, so ist der Rand des Tropfens oft mit Zacken, den Ansätzen zu den erwähnten Tafeln, besetzt.

Von den Salzen der Salpetersäure krystallisirt Kaliumnitrat gut; die übrigen salpetersauren Verbindungen, besonders das am häufigsten vorkommende Calciumnitrat krystallisiren schwierig.

III.

Der Nachweis der organisirten Partikel im Wasser, insbesondere der geformten Stoffe des menschlichen Haushaltes.

Ausser den anorganischen Stoffen und den gelösten, organischen Substanzen finden sich in den meisten Wässern auch organisirte Wesen und deren Reste. Wir sehen von den lebenden Wesen vorläufig ab und betrachten nur die Organtheile, die Trümmer der im Wasser gefundenen Thiere und Pflanzen. Im freien Wasser sind diese Reste immer selten; sollen sie gesucht werden, so muss man das Wasser sedimentiren lassen und seinen Bodensatz oder direct den Bodensatz des freien Wassers, den Schlamm, untersuchen. Unter sonst gleichen Umständen werden diejenigen Reste am häufigsten zur Beobachtung kommen, welche am widerstandsfähigsten sind. Hierhin gehören die Schalen, die Chitinstacheln und Chitinhüllen kleiner Thiere, Beine und Flügel von Insecten, Haare, Taf. II, Fig. 18k, Wollfäden, Taf. II, Fig. 18a, Federstrahlen, Taf. II, Fig. 18l, Pflanzenhaare, Taf. I, Fig. 5, Pflanzengefässe, Taf. I, Fig. 7, Fasern von Leinen, Taf. II, Fig. 18c, Baumwolle, Taf. II, Fig. 18b, Seide, Taf. II, Fig. 18e u. s. w., Strohpartikelchen, Taf. I, Fig. 8, Pflanzenepidermis, Taf. I, Fig. 6, Holztheilchen, Taf. I, Fig. 9, Stärkekörnchen, Taf. II, Fig. 19 und Aehnliches.

Grössere Mengen derartiger Trümmer sollen nicht in einem Wasser vorhanden sein, welches zum Trinken benutzt wird. Wenn diese Reste auch keinerlei directe gesundheitsschädigende Wirkung haben, so deuten sie doch, zum Theil wenigstens, auf ungehörige Zuflüsse hin und bilden eine ekelerregende Verunreinigung des Wassers.

Von weit grösserer Bedeutung sind diejenigen organisirten Reste, welche Abfällen des menschlichen Haushaltes angehören; denn sie beweisen durch ihre Anwesenheit, dass das Trink- und

Nutzwasser aus Abtritten, Stallungen, Küchenausgüssen, Waschplätzen u. s. w. Zuflüsse erhält, welche entweder gar nicht oder doch nicht genügend durch Bodenfiltration gereinigt sind. Ein auf diese Weise verunreinigtes Wasser aber muss nicht allein beanstandet, sondern verworfen werden; denn sein Genuss ist widerwärtig und ekelerregend, es kann auch den Zwecken der Reinigung nicht dienen, und ausserdem liegt die Möglichkeit vor, dass das Wasser mit jenen Zuflüssen direct Infectionskeime aufgenommen habe, dass es also im übertragenen Sinne des Wortes „vergiftet“ sei.

Von Wichtigkeit ist es daher, zu erweisen, ob die gefundenen Verunreinigungen wirklich der menschlichen Oekonomie entstammen oder nicht. In welcher Weise die localen Verhältnisse, welche vielfach den Ausschlag geben, für die Lösung dieser Frage zu berücksichtigen sind, wird an anderem Orte angegeben; hier soll nur erläutert werden, wie man mit Hülfe des Mikroskops die Quelle jener Verunreinigungen genauer anzugeben vermag.

Finden sich in offenen Wässern Pflanzenreste, so ist nur unter besonderen Bedingungen ein Urtheil möglich, ob dieselben von dem Haushalt des Menschen direct herrühren; ebenso selten ist den Pflanzenresten anzusehen, ob sie vorher den Verdauungscanal eines Menschen oder Thieres passirt haben. Die Imbibition mit Gallenfarbstoff ist nicht so intensiv, dass sie als differentialdiagnostisches Merkmal für diese Substanzen verwendet werden könnte, nachdem dieselben einige Tage im Wasser gelegen haben. Die Stärke wird im Darm des Menschen auch bei reichlicher Zufuhr verdaut, so dass sie meistens in kleinen Partikeln, selten in ganzen Körnchen im Stuhlgange erscheint. Diese Stückchen geben, wie schon lange bekannt ist und von uns wiederum bestätigt werden konnte, nicht immer die Jodreaction. Entdeckt man gekochte Stärkekörner in dem fraglichen Wasser, so sind dieselben als ein Beweis anzusehen, dass Küchenabfälle die Verunreinigung bewirkt haben. Die Stärke löst sich nicht ohne Weiteres in heissem Wasser, sondern quillt zunächst darin auf; hierdurch verlieren die Amylumkörner ihre eigentliche Structur, vergl. Taf. II, Fig. 19, die Oberfläche wird rissig, zerklüftet, es bilden sich Stellen, die wie Facetten glänzen. Durch anhaltendes Kochen bewirkt man, dass unter dem Mikroskop nur Trümmer der einzelnen Stärkekörner gesehen werden. Nicht zerstörte Stärkekörnchen findet man oft in Bröckchen der Gemüse.

Bei geschlossenen Brunnen ist der Nachweis ungehöriger Zuflüsse leichter. War der betreffende Brunnen rein, und finden sich darin nach einiger Zeit Reste von Pflanzen, welche zur Nahrung

dienen, oder Stärkekörnchen der Getreidearten, der Hülsenfrüchte oder dergleichen, so ist eine Verunreinigung durch Wirthschaftsbetrieb vorhanden.

Der fäcale Ursprung der verunreinigenden Stoffe lässt sich aus den Ueberresten der Fleischnahrung leicht erkennen. Das Fleisch wird, besonders bei reichlicher Aufnahme, nicht in dem Grade zerlegt wie die Stärke; kleine Fleischpartikel treten stets reichlich im Stuhle auf. Sowohl die rohe als die gekochte Muskelfaser zeigt sich im mikroskopischen Bilde als deutlich mit Querstreifen versehenes Bündel mit scharfen Ecken und von grauer Farbe, Taf. II, Fig. 20 und 21. Hat aber die Muskelfaser den Darmcanal passirt, so erscheint sie als goldgelbe, glänzende Scholle von meistens rundlicher Form mit abgeschliffenen Ecken. Die Querstreifung kann deutlich erhalten sein, sie kann aber auch ganz oder fast ganz fehlen. Die Anordnung in Bündeln bleibt zuweilen deutlich bestehen, Taf. II, Fig. 22 und 23. Bei Druck platzt die Scholle aus einander. Entfernt man die Blende, so dass die volle Wirkung des Abbe'schen Beleuchtungsapparates zur Geltung kommt, so bleiben wegen der intensiven Färbung durch den Gallenfarbstoff die unverdauten Muskelpartikelchen als hellstrohgelbe Stückchen sichtbar. Die gelbe Farbe erhält sich lange. Die Zeichnungen auf Taf. II, Fig. 22 und 23 sind nach einem Koth entworfen, welcher vier Wochen hindurch mit der fünfzigfachen, wiederholt gewechselten Menge Wassers bei einer Temperatur von 20° gestanden hatte.

Findet man derartige Fleischreste in einem Wasser, wie das z. B. Snow in dem der Southwark and Vauxhall Company zu London gelang (siehe Taf. IV, Fig. 30), so ist daraus mit Sicherheit zu folgern, dass eine Verunreinigung durch Fäcalien stattgefunden hat.

Darmepithelien, Fettnadeln, Darmschleim, Bindegewebsreste, elastische Fasern und dergleichen dürften kaum jemals im Wasser entdeckt werden; Helminthen-Eier und -Embryonen hingegen sind mehrfach als gefunden angegeben worden. Dieselben kommen in den Stühlen so zahlreich vor[1]), dass man annehmen sollte, sie würden häufiger gesehen werden, wenn die Mikroskopie des Wassers mehr geübt würde. Da die Eier und Jugendzustände der Eingeweidewürmer zweifellos eine Verunreinigung durch Fäcalien anzeigen, so lassen wir eine kurze Beschreibung der beim Menschen am häufigsten auftretenden Arten derselben folgen, wobei wir uns

[1]) Szydlowski, Beiträge zur Mikroskopie der Fäces. Dorpat 1879.

im Allgemeinen den Ausführungen von Brass[1]) und Heller[2]) anschliessen.

1. Die Eier der *Taenia solium*, des gewöhnlichen Bandwurmes, Taf. II, Fig. 24, sind rund oder leicht oval, der Durchmesser beträgt 0,36 mm; sie haben eine starke, geschichtete, aus radial stehenden, mosaikartig angeordneten Stäbchen bestehende Schale, welche den rundlichen, 0,02 mm grossen und mit sechs Chitinhäkchen bewehrten Embryo birgt. Das ganze Ei liegt noch in einer weiten, zarten, mit Körnchen versehenen Membran, welche indessen auch fehlen kann. Vorkommen überall, wo das Schwein Hausthier ist.

2. Die Eier der *Taenia saginata sive medio-canellata* gleichen denen der *Taenia solium* so sehr, dass eine mikroskopische Unterscheidung nur schwer möglich ist. Das Verbreitungsgebiet deckt sich mit dem des Rindes.

3. Eier und Embryo des *Botriocephalus latus*, des Grubenkopfbandwurmes, Taf. III, Fig. 25 *a* und *b*. Die Eier sind oval, 0,06 mm lang, 0,04 mm breit. Die Schale derselben ist dünn, bräunlich, bei reifen Eiern dunkel, hat einen kleinen Deckel. Anfänglich besteht der Inhalt aus einer grobkörnigen Masse, aus welcher sich ein runder, mit sechs Chitinhaken und Flimmerkleid versehener Embryo im Laufe mehrerer Monate entwickelt. Er findet sich nur in der Nähe des Meeres und weniger Seen und Flüsse: in der Schweiz, in Südfrankreich, Nordrussland, in den Ostseeländern, in Schweden, Polen, Holland, auf Seeland, in Belgien und selten in Mitteldeutschland.

4. Eier des *Ascaris lumbricoides*, des Spulwurmes, Taf. III, Fig. 26. Die ganz frischen Eier haben eine meistens durch den Gallenfarbstoff grün gefärbte, unregelmässige, zackige oder hügelige Hülle, welche sie später verlieren; sie sind oval, 0,06 mm lang, 0,04 mm breit, haben eine derbe, dunkle, doppelt contourirte Schale mit sehr dunkelkörnigem Inhalt, welcher im Laufe von Monaten unter den gewöhnlichen Furchungsvorgängen sich in einen wurmartigen Embryo umbildet. Verbreitungsgebiet: die ganze bewohnte Erde; soll nur in Island fehlen.

5. Die Eier des *Oxiurus vermicularis*, des Pfriemenschwanzes, Taf. III, Fig. 27. Die Eier von 0,052 mm Länge und 0,024 mm Breite, sind von oben gesehen oval, von der Seite gesehen zeigen sie eine convexe Rücken- und eine flache Bauchfläche, ein stumpfes und ein weniger stumpfes Ende; sie enthalten meistens

---

[1]) Die thierischen Parasiten des Menschen, 1884.

[2]) Darmschmarotzer. Handbuch der speciellen Pathologie und Therapie von Ziemssen, 7. Band, 2. Hälfte, 1878.

einen feinkörnigen Dotter oder bereits den kaulquappenförmigen Embryo. Die Entwickelungszeit ist eine sehr kurze; ausserdem gehen die Eier im Wasser rasch zu Grunde. Anscheinend über die ganze Erde verbreitet.

6. Eier des *Trichocephalus dispar*, Peitschenwurm, Taf. III, Fig. 28. Die etwas bräunlichen Eier haben eine elliptische Gestalt, sind 0,054 mm lang, 0,023 mm breit, mit kleinen glänzenden Knöpfen an beiden Polen versehen, wodurch sie ein citronenförmiges Ansehen erhalten. Der Dotter ist feinkörnig, die Eier halten sich sehr lange im Wasser. Der maden- oder wurmförmige Embryo gebraucht viele Monate zu seiner Entwickelung. Ist überall verbreitet.

7. Eier und Larven des *Anchylostomum duodenale* (des Erregers einer bösartigen Anämie), Taf. III, Fig. 29 *a*, *b*, *c*. Die ovalen Eier haben eine Länge von durchschnittlich 0,056 bis 0,063, eine Breite von 0,036 bis 0,040 mm; sie sind von einer hellen, einfach contourirten, dünnen Chitinhülle umgeben. Der Dotter ist feinkörnig, bräunlich und befindet sich bei der Entleerung der Fäces stets im Zustande der Furchung. Die wurmartigen Larven von etwa 0,250 mm Länge haben ein verjüngtes, helles Kopfende mit Mundöffnung; an letztere schliesst sich der Oesophagus an, in dessen Bulbus Y-förmige Chitinzähne die Nahrung verarbeiten. Der Bulbus geht dann in den dunkler gefärbten Darm über, welcher in einen feinen After endigt. Der Schwanz des Larvenwurmes ist glashell und spitz. Allmählich wachsen die Würmer bis zu 0,7 mm Länge heran und verlieren die Chitinzähne. Der Bulbus ist dann undeutlich geworden, und es hat sich über den Embryo eine elastische Chitinhülle gelagert. Früher hielt man dafür, dass *Anchylostomum* nur in heissen Gegenden vorkomme, doch hat es sich in den letzten Jahren nicht allein beim Bau des Gotthardtunnels, in der Nähe von Wien und in Belgien, sondern auch auf den Ziegelfeldern Kölns und in den Kohlenrevieren des Rheinlandes gezeigt. Die Chitinzähne und der spitze Schwanz bilden die hauptsächlichsten Differenzmerkmale zwischen *Anchylostomum* und *Anguillula stercoralis*. Letzterer fehlen die drei Zähnchen immer, der Schwanz derselben ist stumpf oder zweispitzig, dabei ist das Thier im Ganzen etwas schlanker als *Anchylostomum*.

Noch eines Bestandtheiles der Fäces müssen wir Erwähnung thun, welcher für die Frage nach der Verunreinigung der Wässer von grosser Bedeutung ist, nämlich der Mikroorganismen. Ein Blick durch das Mikroskop auf ein gefärbtes Präparat aus Koth zeigt, dass ein ganz erheblicher Theil der Fäces aus Bakterien besteht. Die Eigenschaften, die Lebensbedingungen derselben sind

noch nicht so studirt, wie das wünschenswerth wäre. Jedoch wissen wir, dass unter anderen Bakterien in den Fäces der meisten daraufhin untersuchten Thiere, sowie aller Menschen ein Kurzstäbchen, das *Bakterium coli commune*, in grosser Menge vorkommt. Seine Anwesenheit in einem Wasser sollte daher beweisend sein für eine Verunreinigung mit Fäcalien. Man muss indessen bedenken, dass das *Bakt. coli com.* in der Natur weit verbreitet ist — findet es sich doch regelmässig schon bald in dem Meconium des Neugeborenen — und dass es als Saprophyt leicht auf den verschiedensten Nährböden wächst. Sein Vorkommen in einem Wasser deutet daher nur auf die Möglichkeit einer directen Verschmutzung mit Koth hin, ohne sie indessen zu beweisen. Ausserdem giebt es einige Bakterien, welche dem *Bakt. coli* sehr ähnlich und nur durch umständliche Culturversuche von ihm zu unterscheiden sind. Es kommt weiter hinzu, dass das *Bakt. coli com.* in seinen Eigenschaften nicht constant ist.

IV.

Das Vorkommen lebender niederer Organismen im Wasser.

Abgesehen von den anorganischen und organischen Stoffen, sowie den geformten Resten abgestorbener Thiere und Pflanzen, enthalten die in der Natur vorkommenden Wässer vielfach auch lebende Wesen.

Für die Verwendung eines Wassers als Trink- und Nutzwasser ist sein Gehalt an lebenden Organismen zuweilen von wesentlicher Bedeutung, denn einerseits können letztere die Erreger gewisser Krankheiten sein, andererseits macht der Gehalt an mikroskopischen Wesen gegebenen Falles ein Wasser ungeniessbar.

Die zuletzt erwähnten Verhältnisse werden später besprochen. An dieser Stelle soll nur von den lebenden Wesen als solchen die Rede sein; jedoch verbietet es der Rahmen des Werkes, die im Wasser vorkommenden niederen Wesen erschöpfend zu behandeln. Dem genaueren Studium derselben dienen in vortrefflicher Weise Specialwerke: L. Eyferth: „Die einfachsten Lebensformen des Thier- und Pflanzenreiches, Naturgeschichte der mikroskopischen Süsswasserbewohner.“ Kirchner und Blochmann: „Die mikroskopische Pflanzen- und Thierwelt des Süsswassers.“ Macdonald: „A guide to the microscopical examination of drinking water.“ O. Zacharias: „Die Thier- und Pflanzenwelt des Süsswassers. Einführung in das Studium derselben,“ und andere mehr. Wir unterlassen aber nicht, einige der Formen anzuführen, welche im Trinkwasser häufiger gefunden werden und bei der Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers unter Umständen in Frage kommen können. Bezüglich der Reihenfolge und Eintheilung haben wir uns der von Eyferth benutzten angeschlossen, weil das Buch dieses Forschers das in Deutschland verbreitetste sein dürfte.

Die Bakterien theilen wir nach der zur Zeit am meisten üblichen Methode ein, nämlich nach der von Ferd. Cohn und

Rob. Koch angegebenen, indem wir davon nur insoweit abweichen, als neuere Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete das nothwendig machen. Uns ganz dem neueren, auf der Fructification beruhenden Eintheilungsprincip anzuschliessen, vermochten wir nicht. Wenn wir dasselbe auch als theoretisch richtig anerkennen, so wissen wir doch augenblicklich über die Sporenbildung noch zu wenig, um darauf schon jetzt eine praktisch brauchbare Classificirung zu begründen. Die zur Zeit beste Eintheilung dieser Art ist die von Hueppe, welche mit der de Bary's fast identisch ist und welche ausser der Fructification auch die Formverbände und die Form der Einzelwesen berücksichtigt:

I. Kokkaceen: 1) Gat. Mikrokokkus; 2) Gat. Sarcina; 3) Gat. Streptokokkus.

II. Bakteriaceen: 1) Gat. Bakterium, charakterisirt durch Arthrosporen oder fehlende Endosporen; 2) Gat. Bacillen, charakterisirt durch Endosporen.

III. Spirobakterien, kürzere Schraubenstäbchen, welche zu Schraubenfäden auswachsen: 1) Gat. Spirochaeten mit Arthrosporen bezw. ohne Endosporen; 2) Gat. Spirillum, mit Endosporen.

IV. Leptothricheen: 1) Gat. Leptothrix, Spitzen und Basis besitzend, sonst den Fäden der Bakteriaceen ähnlich; 2) Gat. Beggiatoa, Schwefelkörner enthaltend; 3) Gat. Phragmidiothrix, die Fäden sind in Cylinderscheiben getheilt, welche weiter zerfallen; 4) Gat. Crenothrix.

V. Cladothricheen. Scheidenhaltige Stäbchen, Verzweigungen bildend; nur eine Gattung.

Die von Ferd. Cohn, R. Koch und uns in Anwendung gezogene Gruppirung ist absolut nicht als eine definitive, sondern als eine vorläutige und nur praktischen Zwecken dienende zu betrachten, welche umzuändern ist, sobald die Systematiker eine theoretisch bessere und praktisch brauchbarere aufgestellt haben.

A. Mikroskopische Wasserpflanzen.

1. Die Bakterien.

Zu diesen gehören die kleinsten bis jetzt bekannten Lebensformen, welche gleichwohl im Haushalte der Natur eine grosse Rolle spielen. Das Hervorrufen von Fäulnissprocessen und Gährungen, die Erregung mancher Krankheiten bei Mensch und Thier, die Bildung bestimmter Producte, z. B. von Farbstoffen, sind das Werk

der Mikroorganismen. Der Bau derselben ist meistens ein höchst einfacher; sie bestehen aus Protoplasma, also Zellinhalt, mit einer Zellhaut umkleidet. Letztere ist bei einigen Arten nicht sichtbar zu machen, während sie bei anderen durch ein besonderes Behandlungsverfahren hervortritt. Ueber das Vorhandensein eines Kernes bestehen Zweifel. Viele Forscher längnen dasselbe; aber mit starken Vergrösserungen nimmt man bei gewissen Bacillen in der Mitte eine Plasmaanhäufung wahr, welche von Einigen als Kern angesprochen wird (Schottelius, Ernst etc.). Andere (Klebs, Bütschli, Zettnow) halten das, was wir jetzt als Mikroorganismus bezeichnen, für den Kern, während ein nur durch Beizen zur Anschauung zu bringender, dünner äusserer Theil das Plasma darstellen soll.

Die Vermehrung der Spaltpilze ist unter günstigen Bedingungen eine kolossale; sie wird dadurch bewirkt, dass die einzelnen Organismen sich vergrössern und dann in gleiche Theile zerfallen, von welchen jeder wiederum zum Ausgang neuer Generationen wird. In manchen Fällen trennen sich die einzelnen neu entstandenen Bakterien völlig von einander, in anderen bleiben sie in Verbindung, Haufen, Häutchen, Ketten, Fäden oder Schrauben bildend. Sind die Einzelwesen durch eine schleimige Substanz zu grösseren Massen mit einander verbunden, so nennt man das eine Zoogloeabildung. Dieselbe lässt sich nur bei ruhenden Mikroorganismen nachweisen. Vielen Spaltpilzen fehlt überhaupt die Fähigkeit der Locomotion, wie z. B. fast allen Mikrokokken; andere wieder besitzen eine spontane Beweglichkeit, welche indessen nach Art und Ausgiebigkeit sehr verschieden und dem Wechsel unterworfen ist, sie kann sogar — besonders in älteren Culturen — ganz schwinden. Als die Ursache der Locomotion hat man bei den beweglichen Bakterien Geisseln nachgewiesen (Koch, Löffler, Trenkmann).

Während einige Spaltpilze unter ungünstigen Verhältnissen bald zu Grunde gehen, haben andere die Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen Formen anzunehmen, welche die Erhaltung der Art erleichtern; sie bilden Dauerzustände. In den vorher gleichmässig erscheinenden Mikroorganismen tritt eine Veränderung des Zellinhalts ein; an einer Stelle desselben bildet sich ein helles, ovales, stark lichtbrechendes Körperchen mit dunkler Contour. Diese im Inneren entstandene, also endogene Spore widersteht schädigenden Einflüssen, z. B. dem Austrocknen, extremen Temperaturgraden, chemischen Agentien, viel besser als die gewöhnliche Form, die sogenannte „Wuchsform“ der Bakterien. Bei Behandlung des

Präparates mit wässerigen Lösungen von Anilinfarbstoffen, wodurch die Bacillen sich färben, nehmen die Sporen die Farbe nicht an, sondern bleiben hell [1]). Bis jetzt hat man diese Sporen bei Bacillen und einigen wenigen Vibrionen und Spirillen nachgewiesen.

In anderen Fällen bildet sich nicht ein Theil, sondern ein ganzer Organismus, also ein Glied einer Reihe von Mikroorganismen, zu einer oder mehreren Sporen um — Arthrosporenbildung. Sterben unter ungünstigen äusseren Bedingungen alle anderen Glieder ab, so bleiben diese am Leben. Oft zeichnen sie sich dadurch aus, dass sie dicker und stärker lichtbrechend sind als ihre Genossen, anscheinend auch eine dickere oder dichtere Membran besitzen. In wieder anderen Fällen lassen sich die überlebenden Mikroben von den absterbenden nicht unterscheiden und es muss fraglich bleiben, ob man dann überhaupt von einer Sporenbildung sprechen darf.

Es lassen sich folgende Gattungen unterscheiden:

I. **Mikrokokken, Kokkaceen** (de Bary-Hueppe), Taf. III, Fig. 31. Sie stellen kleinste Körperchen dar, welche in allen Stadien ihres Lebens rund oder rundlich erscheinen.

Dieselben können sich nach einer oder nach mehreren Richtungsebenen theilen; auf diese Eigenschaft lässt sich eine Eintheilung in drei grosse Gruppen gründen. Zur ersten Gruppe gehören die Kokken, welche nur eine Theilungsebene haben.

Theilen sich die Mikrokokken in einer Ebene, welche sich immer parallel bleibt, so entstehen Kettenkokken, Streptokokken. Wechselt die Lage der Theilungsebene, so bilden sich Haufenkokken, Staphylokokken und Askokokken. Die Kettenkokken sind rosenkranzförmig zusammengelagert, sie wachsen langsam und die bis jetzt bekannten Arten verflüssigen die Nährgelatine nicht oder in sehr geringem Maasse. Zu ihnen gehören unter anderen die Erreger des Erysipels (Rose) und der langsamen progressiven Eiterung, der *Streptokokkus pyogenes*. Zu der Kategorie der Kettenkokken gehört auch *Leukonostok mesenterioides*, der Rübengallerte- oder Froschlaichpilz, welcher in zuckerhaltigen Fabrikabflusswässern oft massenhaft vorkommt; seine kleinen, ziem-

[1]) Bringt man indessen die Sporen in heisse, mit Anilinwasser bereitete Farblösungen, oder erhitzt man die Sporen auf 140°, oder legt man sie in concentrirte Schwefelsäure, so gelingt ihre Färbung. Da auch in schlecht gefertigten Präparaten ungefärbte Stellen in den Stäbchen bestehen bleiben können, und da einzelne Mikroorganismen ihrer Eigenart nach, andere aber als Alterserscheinung dasselbe Verhalten darbieten, so sei man bezüglich der nur auf den mikroskopischen Befund gestützten Diagnose: „sporenhaltig“ vorsichtig.

lich dicht an einander gereihten Kokken liegen in dicker, oft knorpeliger, froschlaichähnlicher Zwischensubstanz. Im Wasser findet man die Streptokokken nur selten (*Str. albus*, *Str. vermiformis*).

Häufiger sind darin die Haufenkokken; entweder als Einzelwesen oder zu mehreren lose bei einander liegend; bisweilen treten sie in fester Zoogloeaform auf. Sind die Mikrokokken zu grösseren, festen bis knorpeligen Klümpchen vereint, und sind die einzelnen Organismen durch eine sehr feste und spärliche Zwischensubstanz verbunden, so bezeichnet man sie als Askokokken. — Einige Traubenkokken verflüssigen die Nährgelatine, andere wieder nicht.

Je nachdem die Kokken mehr oder weniger kugelig sind, lassen sich Unterabtheilungen aufstellen, welchen übrigens fest bestimmte Grenzen nicht zukommen. Abgesehen von den Formverschiedenheiten, welche durch die äusseren Lebensbedingungen, Nährmaterial etc. bewirkt werden, bedingt die Vermehrung, das Auswachsen vor der Theilung eine Abänderung der Gestalt, welche das Urtheil bezüglich der Form erschwert. Die Einreihung in Unterabtheilungen ist daher ziemlich willkürlich. Die Kokken in endospore und arthrospore Arten einzutheilen, liegt zur Zeit, wo wir noch fast nichts über ihre Sporenbildung wissen, ein Grund nicht vor.

Man kann nach der Form ohne Zwang zwei Unterabtheilungen annehmen:

a) Runde Kokken, d. h. Organismen, welche als Einzelwesen stets kugelig erscheinen. Zu diesen sind zu rechnen die verschiedenen Staphylokokken der Eiterung und viele Kokken der Luft und des Wassers. Im mikroskopischen Präparat fällt die gleichmässige chagrinirte Beschaffenheit des Bildes auf.

b) Rundliche Kokken, d. h. Organismen, die auch kurz nach der Theilung nicht rund, sondern nach der einen Richtung hin etwas in die Länge gezogen sind. Dazu gehört z. B. der durch seine schöne Farbe ausgezeichnete *Mikrokokkus prodigiosus*.

Bilden die Mikrokokken, welche sich nur in einer Ebene theilen und so Ketten und Haufen erzeugen, die erste grössere Gruppe, so setzen diejenigen Kokken die zweite Gruppe zusammen, welche sich nach zwei auf einander senkrechten Richtungen trennen, somit statt in zwei, in vier Einzelwesen zerfallen. Bei dieser Theilung ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass oft Einzel- und Doppelkokken sich finden, aber die vollständige Entwickelung liegt in der Vierzahl. Zopf nennt diese Mikroorganismen Merismopedien, Hueppe bevorzugt den Ausdruck Meristen. Von den bekannteren Spaltpilzen gehört der häufig im Lungenauswurf vorkommende *Mikrokokkus tetragenus* hierher. Taf. III, Fig. 38.

Die dritte Hauptgruppe der Kokken wird dargestellt durch diejenigen Arten, welche sich in drei auf einander senkrechten Ebenen trennen. Durch diese Theilung entstehen nicht zwei neue Wesen, wie bei den Ketten und Haufenkokken, nicht vier, wie bei den Meristen, sondern acht Einzelwesen, welche würfelförmig zusammenliegen. Mehrere Würfel an einander gelagert bilden stärkere Verbände, welche das Aussehen zusammengeschnürter Waarenballen darbieten können. Man nennt diese Organismen Sarcinen und kennt einige Arten derselben schon lange als Bewohner des menschlichen, pathologisch veränderten Magens.

Auf Nährgelatine wachsen die Sarcinen langsam; man erkennt bereits bei 100facher Vergrösserung die eckige Form der die Colonie zusammensetzenden Würfel.

II. Die zweite Gattung bilden die von Ferd. Cohn als **Bakterien** im strengeren Sinne des Wortes bezeichneten Arten, die **Bakteriaceen**, Gat. Bakterium, de Bary's und Hueppe's. Hierzu zählen diejenigen Schizophyten, welche etwa doppelt so lang wie breit sind und keine parallelen Umgrenzungslinien haben. Sie liegen entweder als Einzelwesen oder zu zweien und mehreren an einander, bilden gewöhnlich keine Fäden, sondern Ketten, d. h. die einzelnen Glieder sind meistens durch Einkerbungen von einander getrennt.

Dahin ist zu rechnen ein in allen Faulflüssigkeiten vorkommendes *Bakterium*, welches wir zu der Gruppe der früher mit *Bakterium termo* bezeichneten Mikroorganismen rechnen müssen, der Organismus der Taubendiphtherie u. s. w.

Die Charakterisirung der zweiten Gattung bietet mancherlei Unsicherheiten dar; die Bakterien im engeren Sinne werden denn auch von einigen Forschern den Mikrokokken, von anderen den Bacillen zugerechnet. So lange aber die Systematik nicht nach der einen oder anderen Richtung hin entschieden hat, liegt für uns kein Grund vor, diese sehr zahlreiche Gruppe, welche der Form nach zwischen Kokken und Bacillen steht, auszumerzen, um so weniger, als durch die Uebertragung auf die eine oder andere Seite, vorläufig wenigstens, an Klarheit nichts gewonnen wird.

III. Die dritte Gattung bilden die **Bacillen**, die **Bakteriaceen**, Gat. Bacillus, de Bary-Hueppe. Wir verstehen darunter Mikroorganismen, deren Länge in der Mehrzahl der normalen ausgewachsenen, noch nicht sporenhaltigen Exemplare die der Bakterien übertrifft und deren Umgrenzungen zu dieser Zeit als parallele Linien erscheinen. Sie treten entweder als Einzelwesen oder zu zwei und mehreren zusammenliegend in Form kürzerer

oder längerer Fäden auf. Bei den Bacillen lassen sich zwei Untergattungen aufstellen:

a) Bacillen ohne endogene Sporenbildung. Hueppe[1]) bezeichnet diese Gruppe als Bakterien, da nach dem Princip der morphologischen Priorität der Name Bacillus der nächsten Gruppe und einem Theil der fadenbildenden Arten gehöre; das ist zwar richtig, indessen werden diese Mikroben zur Zeit fast allgemein ebenfalls mit dem Ausdruck Bacillen belegt. Hierhin gehören die Bacillen der Mäusesepticämie, des Schweinerothlaufes, des Rotzes, des Typhus, Taf. III, Fig. 33, der violette, der rothe Bacillus aus Wasser und andere mehr.

b) Endospore Bacillen. Diejenigen Stäbchen, welche unter gewissen Verhältnissen durch endogene, d. h. in ihrem Inneren erfolgende Veränderungen des Plasmas in den Stand gesetzt werden, die Art unter ungünstigen Verhältnissen zu erhalten, heissen endospore Bacillen. Sie stellen die höhere Entwickelungsstufe dar.

Die Erreger des Milzbrandes, Taf. III, Fig. 32, des Rauschbrandes, der *Bacillus subtilis*, der wurzelförmige Bacillus aus Luft oder Wasser und viele andere setzen diese wichtige Gruppe zusammen. Hueppe trennt von den endosporen Bacillen die Clostridien ab, ein Vorgehen, dem wir beistimmen, weil das charakteristische Merkmal, die Spindelform, entweder vor oder zur Zeit der Sporenbildung so ausgeprägt ist, dass sich daraufhin die Unterscheidung leicht und sicher treffen lässt.

Das *Clostridium butyricum* mag als Specimen angeführt sein.

IV. Die vierte Gattung bilden die schraubenförmig gewundenen Bakterien, die **Spirillen**, die **Spirobakteriaceen**, de Bary-Hueppe. Erscheinen die Mikrophyten in Gestalt lang ausgezogener Schrauben, so nennt man sie nach Cohn's Vorgang **Vibrionen**. Als Beispiel diene *Vibrio rugula*, Taf. III, Fig. 35. Die eigentlichen **Spirillen** sind eng gewundene Schrauben, denen eine lebhafte Bewegung eigen ist. Bei dem *Spirillum undula*, Taf. III, Fig. 36, gelang es zuerst (Koch), die Geisseln sichtbar zu machen und zu photographiren. Als **Spirochaeten**, Taf. III, Fig. 37, bezeichnet man die schraubenförmig gedrehten und biegsamen Fäden im Gegensatz zu den starren Schrauben der Vibrionen und der Spirillen. In stark verunreinigten Wässern ist die *Spirochaete plicatilis* nicht selten, die zarten Fäden zeigen enge primäre und weite secundäre Windungen. Die Bewegungen derselben sind sehr rasch.

---

[1]) Die Formen der Bakterien 1888, S. 129.

De Bary und Hueppe weichen von dieser Auffassung ab; sie trennen wieder in arthrospore (Gat. Spirochaete) und endospore (Gat. Spirillum), schraubenförmige Bakterien. Sobald nicht mehr über die Sporenbildung bekannt sein wird, lassen sich Einwände gegen diese Eintheilung nicht erheben.

Das Charakteristische der einzelnen Organismen besteht darin, dass sie nicht gerade, sondern gewunden sind, wie ein Theil eines Schraubenganges. Legen sich zwei solcher einzelnen Glieder zusammen, so bilden sie entweder eine Art Halbkreis oder eine ≀ Form, liegen aber mehrere zusammen, so entstehen nicht Fäden, wie bei den Bacillen, sondern Schrauben. Die Beweglichkeit der Einzelwesen ist eine lebhafte, während die Schrauben eine mehr gleichmässige, ruhige, drehende Bewegung besitzen.

In die Gattung Spirillen — Untergattung Spirochaete — sind auch die sogenannten Kommabacillen zu rechnen, Taf. III, Fig. 34 *a* und *b*. Sporen bilden die Kommabacillen nicht. Der erste genauer studirte Organismus dieser Art ist der „Kommabacillus Koch's", der Erreger der Cholera.

Auch im Wasser kommen zahlreiche Bakterien vor, welche den Kommabacillen der asiatischen Cholera sehr ähnlich sehen. Es sei schon hier davor gewarnt, sich auf das mikroskopische Bild zu verlassen, die Cultur ist das Entscheidende. Siehe das Capitel: „Die pathogenen Mikroorganismen."

Von den meisten Botanikern werden auch die früher sogenannten **Wasserpilze** oder **Fadenbakterien** (*Crenothrix*, *Leptothrix*, *Beggiatoa*, *Cladothrix*), die **Leptothricheen** und **Cladothricheen** de Bary's und Hueppe's zu den Bakterien gezählt. Sie unterscheiden sich aber in einigen wesentlichen Punkten von den eigentlichen Bakterien.

Für das Trink- und Nutzwasser kommen hauptsächlich die folgenden Arten in Betracht:

1. Beggiatoa, Taf. III, Fig. 40. Dieser Organismus bildet lange Fäden mit eingestreuten Körnchen, welche, wie Cramer zeigte, aus Schwefel bestehen. Die Beggiatoen entnehmen denselben aus den Schwefelverbindungen des Wassers (Fabrikabwässer, Schwefelthermen). Durch ihre massenhafte Vermehrung kann die Beggiatoa lästig werden. Sie findet sich häufig in reichlich mit organischen Stoffen geschwängerten Wässern. Am wichtigsten ist die *Beg. alba*. Dieselbe wächst auf todten, vegetabilischen oder thierischen Substraten zu dichten Rasen heran. Die unteren Enden sind dünner als die oberen, erstere erscheinen deutlich gegliedert und enthalten wenig oder gar keine Schwefelkörnchen, je weiter

zum freien Ende hin, um so undeutlicher wird die Gliederung, um so mehr tritt die Körnchenbildung hervor; doch genügt die Färbung mit einer alkoholischen Anilinfarbstofflösung (Methylviolett), um die Scheidewände sichtbar zu machen. Den Beggiatoen ist eine grosse Biegsamkeit eigen, und machen die Fäden kriechende, schlangenartige Bewegungen. Die Dicke der scheidenlosen Fäden schwankt zwischen 1 bis 5 μ. Die freien Enden derselben brechen ab und sollen sich nach Zopf[1]) unter gewissen Verhältnissen zu Schwärmschrauben ausbilden können, welche früher als eigene Organismen, als *Ophidomonas* beschrieben wurden. Ausser der *Beg. alba* giebt es noch mehrere Arten, unter diesen sei erwähnt die *Beg. rosea persicina*, welche zuweilen den Boden der Gewässer mit schönem, rothem Ueberzuge versieht.

2. Eine andere (streitige) Form ist die Leptothrix. Dieselbe wird von einigen Botanikern als ein Jugendzustand der *Cladothrix* und *Crenothrix* aufgefasst, während sie von anderen, und zwar den meisten, als selbständige Art angesehen wird. *Leptothrix ochracea* bildet lange, dünne, brüchige Fäden, welche hell oder gelbbraun erscheinen. Letztere Farbe ist durch Einlagerung von Eisenoxydhydrat in die Scheiden bedingt. Die Gliederung ist undeutlich, tritt aber durch Abtödtung und Färbung besser zu Tage. *L. ochracea* findet sich in gewöhnlichen und in Tiefbrunnen, und soll auch im Erdboden selbst vorhanden sein [Bischoff[2])-Berlin, Eyferth-Braunschweig]; es ist jedoch, wie gesagt, der Zusammenhang mit *Crenothrix sive Leptothrix Kühniana* wahrscheinlich.

3. Die Crenothrix, Taf. III und V, Fig. 41 *a*, *b*, *c*, *d*, ist an und für sich der Gesundheit nicht nachtheilig, doch bewirkt ihr massenhaftes Vorkommen in den Wasserleitungen Trübung und schlechtes Aussehen des Wassers (Halle, Berlin u. s. w.), wodurch seine Appetitlichkeit leidet. In solchen Fällen wird häufig das an und für sich schlechtere, aber klare Wasser der Brunnen dem besseren, aber trüben Wasser der Leitung vorgezogen. Dass mit *Crenothrix* stark verunreinigtes Wasser für einzelne Zweige der Industrie unbrauchbar ist, bedarf kaum der Erwähnung. Die *Crenothrix* findet sich, wie die *Leptothrix ochracea*, in Brunnen, Tiefbrunnen, Tümpeln, Seen, Gräben, Flüssen, Drainröhren (Kühne) und Fabrikabflüssen; im Boden, selbst bis über 20 m Tiefe (Brefeld, Zopf und Bischoff) ist sie gesehen worden. Wahrschein-

[1]) Zopf, Morphologie der Spaltpflanzen. Leipzig 1882.

[2]) Bischoff, Bericht über die chemischen und mikroskopischen Untersuchungen der Wässer der Tegeler Anlage. Berlin 1879.

lich nimmt man mit Proskauer[1]) und nach den Untersuchungen von de Vries[2]) mit Recht an, dass die Befunde von *Crenothrix* in der Tiefe der Erde auf zufälligen Infectionen beim Graben und Bohren beruhen, und dass die Erde in ihren tieferen Schichten ebenso wenig *Leptothrix* und *Crenothrix* als andere Bakterien enthält. Die *Crenothrix* ist über einen grossen Theil Europas, Amerikas und Asiens verbreitet[3]), kommt aber nur dort fort, wo sich Eisen in genügender Menge im Wasser findet. Es scheint, als ob die Pflanze bei einem Gehalt von weniger als 0,3 mg FeO im Liter nicht mehr gedeiht.

Makroskopisch zeigt sich *Crenothrix* entweder in Gestalt heller, sowie mehr oder minder dunkler Flöckchen, Taf. III, Fig. 41 *a* u. *b*, oder als brauner, schlammiger Niederschlag. Die Flöckchen bestehen aus Rasen feiner Fäden. Letztere von 1,5 bis 5 μ Dicke sind grösstentheils deutlich gegliedert, Taf. V, Fig. 41 *c* und *d*. Die Gestalt der Glieder ist verschieden; in jungen, dünnen Fäden erscheinen sie langgestreckt, sehr regelmässig; in den älteren Theilen werden sie grösser und dicker, zerfallen aber allmählich in kürzere Stücke oder Scheiben. Alle diese Theile können sich zu neuen Fäden entwickeln. Die Scheiben selbst zerfallen in mehrere kleinere Stücke, die sich abrunden; es entstehen so die sehr zahlreichen Sporen (daher *Crenothrix polyspora*). Die Fäden haben deutliche, glashelle oder bräunliche (Eisenoxydhydrat) Hüllen, welche oft vergallerten. Die Hüllen halten die Sporen zusammen, bis dieselben durch das Wachsthum zu den oben offenen Enden herausgedrückt werden oder vermöge einer ihnen eigenen Bewegungsfähigkeit heraustreten, die leeren Scheiden zurücklassend. Die mit Schleimhülle umgebenen Sporen können sich durch Theilung vermehren und grössere Massen bräunlichen Schlammes darstellen (die *Palmellina flokkulosa* Radelkofer's[4]), doch wachsen sie oft auch ohne vorherige Vermehrung zu neuen Crenothrixfäden aus.

Andererseits vermag schon innerhalb der Scheide eine Keimung einzutreten. Die neu gebildeten Fädchen durchbrechen dann die vergallertete Hülle und bilden dichte Büschel heller, gegliederter Pflänzchen, Taf. V*c*, Fig. 41 *c* bei ×, welche erst später durch Eisenaufnahme, gerade wie ältere Palmellabildungen, braun

---

[1]) Zeitschr. für Hygiene 9, 174.

[2]) Die Thiere und Pflanzen in den dunklen Räumen der Rotterdamer Wasserleitung.

[3]) Zopf, Zur Morphologie der Spaltpilzpflanzen. Leipzig 1882.

[4]) Zeitschrift für Biologie 1, 26.

werden. Die alten, eisenhaltigen, wie verrostet aussehenden Fäden lassen eine Quertheilung nicht mehr erkennen.

5. Die *Cladothrix dichotoma*, Taf. V, Fig. 42 *a* und *b*, ist wohl der gemeinste der Wasserpilze. Sie findet sich überall in stehendem oder fliessendem Wasser, wo organische Materie sich zersetzt. Allein oder mit *Crenothrix* zusammen kann sie grosse Schlammmassen in Reservoiren, Canälen, Fabrikabflussgräben bilden und sowohl eine erhebliche Trübung und Verschlechterung des Trinkwassers bedingen, als auch der Industrie lästig werden.

Die *Cladothrix* bildet dünne lange Fäden von 1 bis 5 μ Dicke, welche entweder hell oder durch Eiseneinlagerung gelblich bis dunkelbraun erscheinen. Ohne Reagentien erkennt man für gewöhnlich keine Theilung, doch tritt dieselbe bei Behandlung mit schwachen Säuren oder mit Fuchsinlösung zu Tage. Die Glieder sind von einer gemeinsamen Hülle, welche auch vergallerten kann, umkleidet und treten später in Folge des Wachsthums und eigener Bewegung aus der Scheide hervor. Letztere bleibt dann leer zurück, verliert indessen die Fähigkeit nicht, Eisenverbindungen aufzunehmen. Noch in der Scheide zerfallen die Glieder in kleinere Theile, die man als Sporen ansprechen muss. (Zopf nennt sie Mikrokokken.) Diese Sporen bilden entweder nach dem Austritt kleine Zoogloeen, aus welchen die Fäden entstehen, oder sie wachsen noch in der Scheide zu Fäden aus. Ueberhaupt ähnelt in allen erwähnten Beziehungen die *Cladothrix* in hohem Grade der *Crenothrix*, nur ist sie dünner. In einem Punkte aber weicht sie in charakteristischer Weise von derselben ab, in der Verzweigung nämlich. Während des Wachsthums eines Fadens biegt sich ein Stäbchen etwas nach aussen und wächst an dem höher liegenden Nachbarstäbchen vorbei; das schräge Glied theilt sich dann in eine obere und untere Hälfte, von denen die obere sich als Ausgangspunkt des Astes, die untere als Fortsetzung des Stammes darstellt (siehe die Fig. 42 *a* und *b* bei ×). Der Ast wird grösser durch Bildung neuer Glieder. Diese sogenannte falsche Astbildung scheint der *Cladothrix* allein unter den Bakterien und Leptotricheen eigen zu sein. Die Hauptpflanze oder die Aeste entwickeln sich zu langen geraden oder gewundenen Fäden, welche wiederum in Stücke zerfallen und Ausgangspunkte neuer Generationen werden können[1].

Die **Hefe- oder Sprosspilze**, Taf. III, Fig. 39 (*Blastomycetes*), bestehen aus einzelligen, runden oder ovalen Gebilden, welche sich nicht durch Theilung, sondern durch Sprossung vermehren. Es

[1]) Zopf, Zur Morphologie der Spaltpflanzen. Leipzig 1882.

bildet sich an einer Stelle der Mutterzelle eine Ausbuchtung, eine Knospe; dieselbe wächst, trennt sich ab und dient als Ausgangspunkt für neue Tochterzellen. Allgemein bekannt ist der *Saccharomyces cerevisiae*, die Bierhefe, der *Saccharomyces ellipsoides*, die Weinhefe, u. s. w. Alle diese Pilze können im Wasser, welches Zuflüsse von Fabriken der betreffenden Industrien erhält, reichlich vorkommen. Unter den Hefen finden sich auch verschiedene chromogene Arten, z. B. eine schwarze, eine rosa, weisse u. dergl. Dieselben gehören nach den Untersuchungen von Hansen[1]) und Lindner[2]) den *Saccharomyceten* nicht an, sind Torulaarten und spielen in der Gährungsindustrie keine Rolle. Die Sprosspilze wachsen in der Gelatine langsam zu Colonien aus und sind als solche schon bei 100facher Vergrösserung durch ihr grobes Korn und einen eigenthümlichen Glanz zu erkennen. Ihr Vorkommen im Wasser ist für die Gährungsindustrie nicht ohne Interesse.

Auf die Frage, wie weit die Hefen Entwickelungsstufen von Schimmelpilzen sind, sowie überhaupt auf botanische Streitfragen, gehen wir in diesem Werke nicht ein. Erwähnt werde noch, dass es oft unmöglich ist, aus dem mikroskopischen Bilde zu ersehen, ob eine vorliegende Zelle eine Hefe oder die Spore eines gewöhnlichen Schimmelpilzes ist; die Cultur hilft über diese Schwierigkeit hinweg.

2. Die Schimmel.

Von den **Schimmelpilzen** kann eine grosse Anzahl im Wasser vegetiren, doch fructificiren die Schimmel darin entweder gar nicht oder nur mangelhaft, bilden auch eigenthümliche Mycelformen, so dass die sichere Unterscheidung der Art nur dem Fachmann möglich sein dürfte. Für die Wasseruntersuchung ist dieser Umstand nicht von grossem Belang, denn bis jetzt sind schädliche Wirkungen von Schimmelpilzen, welche mit dem Wasser eingeführt wurden, nicht bekannt geworden. Häufig erscheint auf den Culturplatten, sei es als zufällige Verunreinigung, sei es ausgesäet mit dem Wasser, *Mucor*, *Aspergillus* und *Penicillium*. Aus diesem Grunde seien sie hier kurz charakterisirt.

Die *Mucorineen*, Taf. V, Fig. 43 *a*, *b*, bilden Rasen, aus welchen lange Fruchthyphen mit kugelförmigen Sporangien aufsteigen. Letztere bestehen aus kugeliger Columella, welcher die von einer dünnen Membran bedeckten reifen Sporen einfach aufliegen.

---

[1]) Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung 1887, Nr. 95.

[2]) Wochenschrift für Brauerei 1887, Nr. 44.

Der *Aspergillus*, Taf. V, Fig. 44 *a*, *b*, *c*, hat Hyphen, welche oben kolbig angeschwollen und dicht mit radienartig angeordneten Basidien besetzt sind. Die Basidien schnüren die runden Sporen ab.

Bei *Penicillium*, Taf. VI, Fig. 45 *a*, *b*, sind die Fruchtträger verzweigt, die Enden lösen sich in Quirle auf, welche die Sporenketten tragen.

Kommen viele dieser Pilze in einem Brunnenwasser vor, d. h. sind die Culturplatten mit Schimmelpilzen bedeckt, so ist es wahrscheinlich, dass in dem betreffenden Brunnen sich verwesende, organisirte Materie vorfindet, auf welcher eine reiche Fructification der Schimmelpilze stattgefunden hat.

Das *Oidium lactis* bildet starke, kurze Hyphen; die in cylindrische, ovale oder kugelige Gemmen zerbröckelten Aeste zeigen meistens ein perlschnurartiges Gefüge. Diese Pilze finden sich sehr zahlreich in saurer Milch und im Koth von Individuen, die sich hauptsächlich von Milch nähren (Kinder).

Noch zwei Pilze bedürfen besonderer Erwähnung. Der eine ist *Selenosporium aquaeductuum*, Taf. VI, Fig. 46, welcher zuweilen in Wasserleitungen (München), an Mühlen und Turbinen (Braunschweig) durch seine starke Entwickelung unbequem wird. Er bildet an der Luft faserig gallertige, hier und da leicht röthlich gefärbte Massen, aus welchen die verzweigten sporentragenden Fäden aufsteigen. Die Sporen selbst sind spindel- oder sichelförmig und durch Querscheidewände getheilt.

Der andere ist *Leptomitus lacteus*, Taf. VI, Fig. 47, welcher hier und da in den Abwässern von Brauereien, Zuckerfabriken und dergleichen in so grossen Mengen auftritt, dass er lästig werden kann.

3. Chlorophyllhaltige kleine Wasserpflanzen.

Die chlorophyllhaltigen, mikroskopischen Wasserpflanzen sind gesundheitlich von geringem Belang. An und für sich schädliche mikroskopische grüne Wasserpflanzen sind nicht bekannt. Faulen aber grössere Mengen derselben, so können sie dadurch ungünstig wirken. Nur um einen ganz allgemeinen Ueberblick zu geben, mögen die folgenden Angaben dienen. Den Spaltpilzen stehen die sogenannten **Spaltalgen** (*Schizophyceen* oder *Phycochromaceen*) am nächsten. Diese Pflänzchen erscheinen nicht chlorophyllgrün, sondern spangrün, blaugrün etc., bestehen aus Reihen einfacher Zellen und vermehren sich nur durch Theilung. Unter ihnen sind zu nennen: Die *Oscillarien*. Sie bilden spangrüne oder grünliche, bewegliche, sich schlängelnde, unverzweigte Fäden, welche meistens in der

Höhe der Wasserlinie festsitzen, jedoch auch in der Tiefe des Wassers vorkommen. Sie verbreiten einen eigenthümlichen Modergeruch (Taf. VI, Fig. 48).

Die **Diatomeen** finden sich häufig in Wässern, welche dem Licht und der Luft zugängig sind. Diese eigenthümlichen Pflanzen besitzen als charakteristisches Merkmal einen Kieselpanzer, dessen eigenartige Structur durch Kochen der Pflänzchen mit Salpetersäure oder durch Glühen sichtbar gemacht werden kann. Zwischen zwei den Panzer zusammensetzenden Kieselschalen findet sich das Zellplasma, in welchem der gelbe oder gelbbraune Farbstoff, das Endochrom, in Körnern oder Platten abgelagert ist. Die Diatomeen sind selbständiger Bewegung fähig. Oft hängen sie paarweise oder zu mehreren zusammen. Die Vermehrung geschicht durch Bildung zweier neuer Schalen in der Mutterpflanze oder durch eine Art Sporenbildung. Der Formenreichthum ist ein sehr grosser, Taf. VI, Fig. 49 *a*, *b*, *c*, *d*.

Die **Conjugaten** sind Algen, welche in Fäden angeordnet oder in einzelnen Zellen auftreten. Eine Astbildung findet nicht statt. Die Vermehrung erfolgt durch Copulation oder durch Theilung.

Sie zerfallen in zwei Classen, die *Zygnemaceen* und *Desmidiaceen*. Erstere bilden Fäden, welche aus kräftigen, cylindrischen Gliedern bestehen. Ausgezeichnet sind sie durch die Anordnung des Chlorophylls in Bändern oder in Gruppen und durch die Sporenbildung. Entweder treiben zwei über einander liegende Zellen desselben Fadens je einen Fortsatz, diese verschmelzen mit einander und bilden so die Zygospore; oder je zwei Zellen von neben einander liegenden Fäden schicken Fortsätze aus, welche in Conjunction treten. Die Spore kann sich in einer der ursprünglichen Zellen oder in dem Verbindungsstück bilden.

Die *Desmidiaceen* bestehen aus verschieden geformten, dreieckigen oder viereckigen, mit Zacken und Spitzen versehenen Zellen, welche meistens in symmetrische Hälften zerfallen und entweder einzeln oder in Gestalt von Fäden vorkommen. Die Zygospore wird durch Copulation gebildet. Andererseits findet auch eine Vermehrung durch Auswachsen und Theilung in der Medianlinie statt.

Fast alle Conjugaten leben in stehenden offenen Gewässern. Sie werden daher bei der Trinkwasseruntersuchung nicht oft beobachtet; am häufigsten sind vielleicht *Closterium*, Taf. VI, Fig. 50, und *Cosmarium*, Taf. VI, Fig. 51.

Die grösseren Arten der Algen, die *Siphophyceae*, *Confervoideae*, *Characeae* und *Florideae* unberücksichtigt lassend, möge nur noch

der *Protococcoideae*, der kleinsten und zierlichsten Algen, Erwähnung gethan werden.

Diese Pflänzchen kommen entweder einzeln oder zu Familien verbunden vor und zeichnen sich durch ihre Kleinheit und Zierlichkeit aus. Auf Taf. VI sind abgebildet:

Scenedesmus, Fig. 52 und 53,
Pediastrum, Fig. 54,
Protokokkus, Fig. 55.

Die verschiedenen Protokokkusformen sind vielleicht nur Entwickelungszustände anderer Algen.

B. Mikroskopische Wasserthiere.

Ueber den Gehalt des Wassers an kleinen thierischen Bewohnern liegen verschiedene Angaben vor.

Franz Hulva[1]) hat in den Jahren 1877 bis 1881 mehr als 60 Untersuchungen des Oderwassers vorgenommen. In seinen Tabellen führt er als Befund drei verschiedene Arten von Rhizopoden auf; unter den Infusorien sind die Flagellaten mit drei, die Acinetinen mit einer Art verzeichnet, während vierzehn verschiedene Ciliaten, aber nur ein Rotifer und eine Annelide angegeben werden.

In den mehr die Flora des Brunnenwassers berücksichtigenden Beobachtungen von Bischoff (Berlin) und Harz (München) werden verschiedene Amoeben, Infusorien und Rotiferen genannt.

Hulva fand in den Breslauer Stadtbrunnen u. a. Monaden, *Antophysa*, *Paramaccium*, *Oxytricha* u. s. w.

Eyferth untersuchte im Sommer 1882 570 Brunnen der Stadt Braunschweig. In seinem Bericht in den „Braunschweiger Anzeigen" Nr. 141, 1882 sagt dieser Autor:

„Unter den Thierformen waren Infusorien, namentlich Monaden, fast immer vorzufinden, meist auch grössere Wimperinfusorien: *Vorticella*, *Cyclidium*, *Urostyla* etc."

96 mal fanden sich dem Berichte nach diese Infusorien, daneben Rotatorien: *Rotifer*, *Colurus*, *Lepadella* (21 mal); Würmer: *Nais* (6 mal), *Anguillula* (34 mal); Milben und kleine Crustaceen: *Cyclops*, *Cypris* und *Daphnia* (13 mal).

„Im Allgemeinen dürfte eine schnellere Erneuerung des Wassers in den Brunnen, d. h. ein häufiges Benutzen und Auspumpen in vielen Fällen von grossem Vortheil sein; die Wässer glei-

[1]) Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege, Ergänzungshefte, Bd. I, Heft 2. Beiträge zur Schwemmcanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau.

chen häufig in mikroskopischer Beziehung den Wässern stehender Sümpfe. Die weitaus grösste Mehrzahl der Stadtbrunnen (Braunschweigs) liefert schlechtes Trinkwasser."

In den Jahren 1879/81 wurden die Brunnen der Stadt Prag revidirt; in 115 derselben fand Vejdowsky unter den Protozoen 22 Rhizopodenarten, 3 Sporozoen und 45 verschiedene Infusorien; unter den Würmern 6 Platelminthen, 2 Nematoden, 3 Rotatorien und 14 Anneliden, unter den Arthropoden 10 Crustaceenarten. Vejdowsky untersuchte nicht allein das Brunnenwasser, sondern auch den Brunnenschlamm und beobachtete in letzterem die meisten der angegebenen Formen.

In den Jahren 1884 bis 1886 untersuchte Rzehak[1]) 40 Brunnen der Stadt Brünn und fand in denselben 11 verschiedene Arten von Protozoen, 18 Arten von Infusorien, 5 Wurmarten und 1 Crustacee.

Eine Zusammenstellung der Fauna und Flora der Trinkwässer des Staates Connecticut ist von Lewis in dem „Fifth annual report of the state board of health of Connecticut for the year 1882" veröffentlicht. Aus derselben geht hervor, dass die in jenem Staate vorkommenden Organismen mit den in Norddeutschland gefundenen nahezu übereinstimmen.

Ueber die Fauna der Tiefbrunnen, und über die in die Tiefbrunnen von oben hineingelangte Fauna ist noch wenig bekannt. Eyferth hat sieben derartige Brunnen untersucht. Er fand meistens *Crenothrix* und führt nur bei einem Brunnenwasser „wenig lebende Infusorien" an. Bischoff hat in vier Tiefbrunnen der Umgegend von Berlin ebenfalls *Crenothrix* gesehen, macht jedoch keine Angabe über thierische Organismen.

Ueber die Fauna des nicht oder schlecht filtrirten Leitungswassers in den dunklen Reservoiren, Canälen und Leitungsröhren liegen drei Untersuchungen vor. Die erste bezieht sich auf das Hamburger Leitungswasser und ist von Petersen und Kraepelin[2]) ausgeführt, letzterer fand 60 verschiedene Arten von Thieren; die zweite von Potts[3]) bezieht sich auf das Hochreservoir von Philadelphia; die dritte, auf die Reservoire und Canäle der Rotterdamer Leitung sich erstreckend, stammt von de Vries[4]).

[1]) Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Brünn. 1886.

[2]) Verhandlungen des Vereins für naturwissenschaftliche Unterhaltung 2, 1876 und Abhandlungen des naturw. Vereins in Hamburg 9, 1886.

[3]) Proceedings Acad. Nat. Science Philad. 1884.

[4]) De Vries, Die Pflanzen und Thiere in den dunklen Räumen der Rotterdamer Wasserleitung. 1890.

Die Fauna wurde an allen drei Orten als sehr übereinstimmend erkannt. Verschiedene Arten von Mollusken (*Bythynia*, *Lymnaea*, *Sphaerium* etc.), von Crustaceen (*Gammarus* und *Asellus aquat.*), von Bryozoen, sodann Hydrapolypen und Schwämme waren die Bewohner jener Systeme.

Auch sehr reichhaltige, aus grösserer Tiefe und weiter Entfernung kommende Quellen können Thiere in reicher Menge enthalten. So findet sich, wie sich der Eine von uns überzeugen konnte, in den Quellen der Stadt Soest[1]), welche täglich mehrere 1000 Cubikmeter Wasser liefern, zu gewissen Zeiten der Gammarus in so grosser Anzahl, dass er abgesiebt werden muss.

Temperatur und Jahreszeit, sowie andere äussere Umstände üben, wie auf das Wachsthum der Flora, so auf das Gedeihen der Fauna den grössten Einfluss aus. Man kann also zu verschiedenen Zeiten ganz verschiedenartigen Lebensformen in demselben Wasser begegnen.

Die im Wasser vorkommenden, hier hauptsächlich interessirenden Thiere lassen sich in die folgenden Hauptgruppen unterbringen.

1) Rhizopoden, Wurzelfüssler,
2) Infusorien, Aufgussthierchen,
3) Rotatorien, Räderthierchen,
4) Vermes, Würmer,
5) Arthropoden, Gliederfüssler.

Die **Rhizopoden** sind Schleimklümpchen aus homogenem Plasma, in welchem Körnchen, Kerne, Vacuolen, Blasen, auch Chlorophyllkörnchen, Nahrungsstoffe u. s. w. eingeschlossen sind. Das Plasma besitzt die Fähigkeit, an verschiedenen Stellen anscheinend willkürlich Fortsätze auszuschicken und wieder einzuziehen. Die Aufnahme der Nahrung findet unmittelbar in die Körpersubstanz statt. Einige der Wurzelfüssler bilden sich eine Hülle, sei es durch Differenzirung des Plasmas in eine äussere, etwas consistentere Masse und eine innere, weichere Schicht, sei es durch ein Festkleben von Diatomeenschalen etc. auf der Oberfläche ihres Körpers; jedoch bleiben eine oder mehrere Oeffnungen bestehen, durch welche die Pseudopodien in wechselnder Gestalt hervortreten. Unter den Rhizopoden sind in erster Linie die Amoeben zu nennen. Die meisten derselben halten sich im Schlamme der Brunnen und Gewässer auf oder befinden sich zwischen Algenfäden; doch schwimmen manche auch frei im Wasser

---

[1]) Acten des hygienischen Instituts zu Jena.

umher. Die *Amoeba princeps*, Taf. VI, Fig. 56, ein Repräsentant der unbeschalten Gattungen, findet sich häufig im stehenden, viel organische und organisirte Stoffe führenden Wasser. Sie enthält stark lichtbrechende Körperchen, welche mit in die Wurzelfüsse hineingehen.

Die *Difflugia* bildet sich Schalen aus Diatomeenpanzern, Quarzkörnchen u. s. w., während die *Arcella* ein Gehäuse aus verdichtetem Protoplasma in Gestalt zweier schildförmiger Platten besitzt.

Eine nicht seltene Art der Rhizopoden sind die Sonnenthierchen, unter ihnen *Actinophrys sol.*, Taf. VI, Fig. 57.

Die **Infusorien** bestehen aus einer mehr oder weniger deutlich erkennbaren äusseren Haut, der Cuticula, einer stärkeren Rindenschicht, dem Aussenparenchym und dem farblosen, körnigen Protoplasma des Innenparenchyms. Stets birgt das Aussenparenchym mindestens eine contractile Blase und einen oder mehrere Kerne. Unter ungünstigen Lebensbedingungen können sich die Infusorien encystiren, also Dauerformen bilden. Je nach der Art der Anhänge, welche die Aufgussthierchen besitzen, theilt man sie in solche mit einer oder mehreren Geisseln: *Flagellatae*, ferner in solche, welche mit Saugröhren ausgestattet sind: *Acinetinae* (Sauger) und endlich in solche, deren Körper in grösserer oder geringerer Ausdehnung mit kurzen Härchen, Wimpern, besetzt sind: *Ciliatae*.

Die Flagellaten besitzen als charakteristisches Merkmal die Geissel, ein Organ, durch welches sie sich entweder fortbewegen oder Wirbel erzeugen; auf letztere Weise ziehen sie die Nahrung in ihren Bereich. Die Zahl der Geisseln ist bei den verschiedenen Arten verschieden. Die Geisseln sind oft sehr zart und schwer zu erkennen, so dass es in manchen Fällen der Färbemittel bedarf, um sie sichtbar zu machen. Viele Flagellaten haben in der Nähe des Geisselansatzes eine Mundöffnung. Die Gestalt der Wesen dieser Gattung ist rundlich oder oval, bei einigen Arten aber fischartig in die Länge gezogen. Häufig wechselt bei demselben Organismus die Form. Manche schwärmen als Einzelwesen frei umher, andere sind zu Colonien vereinigt (Coenobien), wieder andere sind auf Stielen befestigt. Während einige Arten farblos erscheinen, zeigen andere pflanzengrünen oder bräunlichen, an bestimmte Plasmaschichten gebundenen Farbstoff. Eine der gewöhnlichsten und kleinsten Formen ist *Cercomonas* und *Monas*, Taf. VI, Fig. 58, welche fast in allen Infusionen vorkommen. Zu den baumförmigen Monadinen gehört *Anthophysa*, Taf. VI, Fig. 59, deren Stiele als verfilzte braune Flocken im Wasser schwimmen. Zu den in

Coenobien auftretenden Flagellaten werden die grössere Gallertkugeln bildenden *Volvocinen*, sowie einige verwandte Species gezählt. Bei manchen derselben besitzen die einzelnen Organismen Platten mit gelbbraunen Farbstoffen. Die *Eugleniden* sind längliche, spindel- oder fischförmig gestaltete Flagellaten. Viele Arten dieser Gattung sind grün gefärbt und haben am Vorderende ein rothes Stigma, welches oft in einer hyalinen Blase sitzt. Die Geissel erscheint zuweilen zungenförmig. Die gewöhnlichste Form ist die *Euglena viridis*, Taf. VII, Fig. 60.

Die kleine Gruppe der *Acinetinen* oder *Suctorien*, welche in Brunnenwässern nicht häufig zu sein scheint, zeichnet sich durch die an der Spitze zu Saugnäpfen ausgebildeten Tentakeln aus. Mit diesen Apparaten fassen die formbeständigen, farblosen, bei manchen Arten an Stielen befestigten Thiere ihre Beute und saugen sie aus.

Die Ciliaten sind unter den Infusionsthieren sehr zahlreich vertreten; sie charakterisiren sich, wie schon der Name sagt, durch die Wimperbildung. Die Wimpern sind verschieden stark und vielfach so fein, dass man sie kaum erkennen kann. Sämmtliche Ciliaten haben eine Mundöffnung, welche oft in einer Vertiefung, dem Peristom, liegt und mit einem Saume stärkerer Wimpern, adorale Wimpern, oder einer schwingenden Membran umgeben ist. An den Mund schliesst sich ein Schlund, der bei einigen Arten durch stäbchenförmige Gebilde fischreusenartig erscheint und in das Innenparenchym führt. In letzterem sieht man zuweilen eine Anzahl von Ballen, welche aus verschluckten Stoffen bestehen; ferner sind Chlorophyllkörner und gelbbrauner Farbstoff im Inneren der Thiere nicht selten. Eine oder mehrere contractile Blasen, sowie einen oder mehrere Kerne birgt jede Ciliate.

Je nach der Art der Bewimperung unterscheidet man:

Holotricha; bei denselben sind die Wimpern über den ganzen Körper gleichmässig vertheilt, ohne dass sich um den Mund eine Zone stärker entwickelter Härchen befindet;

Heterotricha; neben der allgemeinen Bewimperung ist eine adorale Reihe stärkerer Wimpern vorhanden;

Hypotricha; nur auf der Bauchseite befinden sich Wimpern, während der Rücken nackt ist;

Peritricha; die Wimpern treten nur in einzelnen Zonen oder Bündeln auf.

Zu der ersten Kategorie gehört *Colpidium*, Taf. VII, Fig. 61, mit querliegendem Peristom und zahlreichen Speiseballen; das zierliche, kleine, durch seine schnellenden Bewegungen auffallende

Cyclidium, Taf. VII, Fig. 62, sodann *Coleps hirtus*, Taf. VII, Fig. 63, sich auszeichnend durch die tonnenförmige Gestalt und stark ausgesprochene Längs- und Querfurchung; *Paramaecium Aurelia*, Taf. VII, Fig. 64, und das kleinere *Paramaecium putrinum*. Die letztere Gattung ist stark bewimpert, der Mund liegt als ovales Gebilde in dem Grunde einer schief verlaufenden, tiefen Längsfurche. Häufig findet sich auch das ovale *Glaucoma*, Taf. VII, Fig. 65; der grosse Mund hat zwei beständig sich bewegende Lippen.

Von den Heterotricha werde *Stentor polymorphus*, Taf. VII, Fig. 66, erwähnt. Das Thier vermag die verschiedensten Formen anzunehmen. Es ist überall mit feinen Härchen besetzt, das Peristom nimmt das ganze Vorderende des Körpers ein und ist mit starken Wimpern, welche zu dem tiefliegenden Munde führen, umgeben.

Die Hypotricha sind bilateral gebaut, der Rücken ist gewölbt, die Bauchseite flach, bewimpert, mit Mund und After versehen. Sehr gewöhnlich ist *Euplotes Charon*, Taf. VII, Fig. 67. Ueberall gemein ist auch *Chilodon*, Taf. VII, Fig. 68, dessen Körper sich vorn in eine gebogene „tastende" Membran fortsetzt. Dieses Thier zeigt deutlich den fischreusenartigen Schlund. Ebenfalls häufig ist *Stylonichia*, Taf. VII, Fig. 69. Die Bewimperung des Randes kann leicht zu der Annahme einer totalen Bewimperung Veranlassung geben.

Die Peritricha haben drehrunde Körper, die Härchen bilden entweder einen geschlossenen Ring oder eine adorale Spirale, daneben sind zuweilen noch einzelne Wimperbüschel oder Ringe vorhanden.

Eine der verbreitetsten und merkwürdigsten Arten bilden die *Vorticellinen*, Taf. VII, Fig. 70. Die glocken- oder napfförmigen Thiere können sich strecken und zusammenziehen. Das weite Peristom birgt das Wimperorgan. Mit dem Hinterende des Körpers sitzen die Einzelwesen fest, und zwar an contractilen Stielen, welche vereinzelt oder zu mehreren, verästelt oder unverästelt an irgend einem Gegenstande haften. Hier und da trennen sich die Vorticellen von ihren Stielen; es bildet sich dann an dem hinteren Ende eine ringförmige Furche (siehe Fig. 70) mit einem Wimperkranz; vermittelst desselben schwimmen die Thiere frei umher. Andere Peritrichen leben als runde Körper immer frei im Wasser. Zu diesen gehört die *Halteria*, Taf. VII, Fig. 71, welche ausser dem Wimperkranz des Peristoms auch noch in der Mitte des Körpers einen Ring feiner, langer Springborsten trägt. Die Bewegungen dieser kleinen, grünlich erscheinenden Kugel sind sehr lebhafte.

Die **Rotiferen** haben einen bilateral symmetrischen Bau; Rücken und Bauch sind verschieden. Man unterscheidet drei Theile, Kopf, Fuss und Rumpf. Die beiden ersteren können gewöhnlich in den letzteren zurückgezogen werden. Am Kopfe befindet sich der Mund, welcher bei einigen Arten nicht genau in der Mittellinie liegt. Derselbe ist umgeben von dem Räderorgan, d. h. Wimpern, welche nicht alle zu gleicher Zeit, sondern nach einander schwingen, wodurch der Eindruck eines mit Zähnen versehenen, um den Mund sich bewegenden Rades hervorgerufen wird. Zwischen dem oft lappig erscheinenden Räderorgan tritt ein mehr oder weniger grosser, bewimperter Rüssel hervor. Die rothen Pigmentflecken des Kopfes werden für Augen gehalten. In dem Rumpfe liegt das Verdauungsorgan, welches übrigens nur bei den Weibchen vorhanden ist, und die Fortpflanzungsapparate. Als charakteristisches Erkennungsmerkmal für die Rotatorien ist das zwischen Mund und Schlund eingeschaltete, fast beständig in Bewegung befindliche, mit Chitinkiefern besetzte Kauwerkzeug anzusehen.

Der Fuss, die directe Fortsetzung des Körpers, kann stielartig oder gegliedert sein. Das Endglied des Fusses ist griffelförmig oder es besteht aus zwei getrennten zehenartigen Gebilden. Die Männchen, welche seltener gefunden werden, weichen von den Weibchen oft sehr in Gestalt und Grösse ab.

Am häufigsten begegnet man im Trinkwasser dem *Rotifer vulgaris*, Taf. VII, Fig. 72. Das Räderorgan ist nur mässig entwickelt, die Augen befinden sich, wenn das Thier sitzt, vor dem Rüssel.

Von den **Vermes** kommt sehr häufig vor *Anguillula*, Taf. VII, Fig. 73, die sich schlängelt, aber nicht eigentlich zu schwimmen vermag, ferner die mit Borsten versehenen *Nais*-Arten.

Die **Arthropoden** zeigen bereits so eigenthümliche und grosse Formen, dass zu ihrer Charakteristik die Abbildung einiger Arten genügen dürfte. Zu den am häufigsten vorkommenden gehören:

Cyclops quadricornis, Taf. VII, Fig. 74. Ebenfalls nicht selten sind die *Wassermilben*, Taf. VII, Fig. 75, und die *Bärthierchen*, Taf. VII, Fig. 76.

V.

Allgemeine Beziehungen der im Wasser vorkommenden Organismen zum Wasser.

Cohn theilt in seinen Beiträgen zur Biologie der Pflanzen, Bd. I, S. 113, die im Wasser vorkommenden Organismen in drei Kategorien, „welche einem verschiedenen Grade der Reinheit des Wassers entsprechen. 1) Diatomeen und grüne Algen (*Conferven*, *Protococcus*, *Scenedesmus*, etc.) setzen ein an organischen Stoffen armes Wasser, sowie Zutritt des Lichtes voraus, unter dessen Einfluss sie die Kohlensäure des Wassers zerlegen und zu ihrer Ernährung verwerthen. In faulendem Wasser gehen diese Algen bald zu Grunde; von ihnen ernähren sich gewisse grössere Infusorien, insbesondere viele Ciliaten (*Nassula*, *Loxodes*, *Urostyla* etc.), von letzteren oder direct von den Algen wieder Entomostraceen (*Daphnia*, *Cyclops*, *Cypris*) und die meisten Räderthiere, sowie Borstenwürmer (Naiden) und Mückenlarven. Ihre Gegenwart in geringer Zahl ist daher innerhalb gewisser Grenzen mit der Reinheit des Wassers durchaus nicht unvereinbar. — 2) Brunnenwasser, das viel organische Reste in fester Form suspendirt enthält, ist der Boden für Wasserpilze, welche sich von jenen Ueberresten nähren. Von organischen Resten leben auch die carnivoren Infusorien (gewisse Amoeben, *Paramaecium Aurelia*, *Amphileptus Lamella*, *Oxytricha Pellionella*, *Epistylis spec.*, *Chilodon Cucullus*, *Euplotes Charon* etc., ferner *Anguillula* und das Räderthier *Rotifer vulgaris*, sowie gewisse Tardigraden und Milben). — 3) Brunnenwasser endlich, welches organische Stoffe in grosser Quantität gelöst enthält, befindet sich in einem Zustande der Fäulniss oder Gährung, der sich oft durch üblen Geruch und Entwickelung von Gasen bemerklich macht, und wimmelt in Folge dessen von Gährungspilzen und den eigentlichen Fäulnissinfusorien, die, mundlos, sich ausschliesslich von gelösten organischen Verbindungen ernähren und mit dem Aufhören des Fäulnissprocesses verschwinden. Es sind das Schizomyceten aller Art und die meisten *Infusoria flagellata:* Bakterien (Zoogloea), Vi-

brionen, Spirillen, Monaden, Chilomonaden, Cryptomonaden u. s. w.; gewisse Amoeben, *Peranema trichophorum,* auch wenige grössere bewimperte Infusorien (*Glaucoma scintillans*, *Vorticella infusionum*, *Colpoda cucullus*, *Enchelys*, *Paramaecium putrinum*, *Cyclidium glaucoma*, *Leucophrys pyriformis*), welche sich unter solchen Bedingungen am reichlichsten, und zwar so massenhaft entwickeln, dass das Wasser von ihnen oft undurchsichtig, milchähnlich getrübt, opalisirend aussieht. Solches Wasser ist offenbar zum Getränk nicht geeignet, gleichwohl habe ich gefunden, dass einige Breslauer Brunnen diesen Charakter an sich tragen".

Zu ähnlicher Aufstellung gelangte Hirt[1]), auch ihn hatte ebenso wie Cohn eine Untersuchung der Brunnenwässer Breslaus zu dieser Auffassung gebracht.

Franz Hulva untersuchte das Oderwasser vor und hinter den Einflüssen der Stadtcanäle Breslaus; während sich an den ersteren Entnahmestellen nur grüne Algen, Diatomeen und wenige Infusorien zeigten, traten nach der Aufnahme der Stadtabwässer Wasserpilze und Infusorien in reicher Menge auf.

In diesen Ausführungen ist nur von der Reinheit des Wassers und nicht von der Möglichkeit, Krankheitskeime aufzunehmen, die Rede. Lassen wir letzteren Punkt ebenfalls zur Zeit völlig ausser Acht, so kann man ohne Weiteres dem Satze Cohn's beipflichten, dass die chlorophyllhaltigen Pflanzen, sowie die pflanzenfressenden Infusorien und Crustaceen, wenn sie nur in mässiger Anzahl vorkommen, ein sonst brauchbares Wasser überhaupt nicht oder nur wenig in seinem Werthe heruntersetzen.

Ebensowenig ist dem letzten Satze Cohn's die volle Anerkennung zu verweigern. Wenn ein Wasser von Spaltpilzen, Amoeben, Monaden, Ciliaten u. s. w. so erfüllt ist, dass es opalisirend oder getrübt erscheint, so befindet es sich im Zustande der Fäulniss und ist zum Gebrauch ungeeignet.

Zwischen diesen beiden Extremen aber finden sich unendlich viele Abstufungen in dem Gehalt der Wässer an Organismen. Wir haben daher weiter zu prüfen, ob aus der Anwesenheit bestimmter Pflanzen oder Thiere ein Schluss auf die Reinheit und damit auf die Brauchbarkeit eines Wassers gezogen werden kann.

Betrachten wir zuerst die Pflanzen, so legt Cohn den Wasserpilzen oder Fadenbakterien (*Crenothrix*, *Beggiatoa*, *Cladothrix* etc.) ein gewisses Gewicht bei. Von der *Beggiatoa* ist bekannt, dass sie ein Wasser liebt, welches reichlich organische Substanz enthält,

---

[1]) Zeitschrift f. Biologie 15, 91.

z. B. Fabrikabflusswässer, und dass sie in solchem Wasser zu üppiger Entwickelung kommt. Es würde also starke Wucherung derselben ein verschmutztes Wasser anzeigen. Andererseits aber findet sie sich auch zahlreich in Schwefelquellen, deren Gehalt an organischer Substanz nur gering ist. In reinem Brunnenwasser, in strömendem Flusswasser kommt sie nur vereinzelt, im Wasser von Teichen und kleinen Seen häufiger vor. Die Anwesenheit von Beggiatoa weist also hin auf die Anwesenheit von Schwefelverbindungen; wo diese dem Erdreich nicht entstammen, entstehen sie aus der Zersetzung organischer schwefelhaltiger Substanzen; in letzterem Falle bezeugt also die Beggiatoa im Schlamm verlaufende Fäulnissprocesse, welche sich dem Wasser mittheilen.

Cladothrix ist ein Pilz, dessen reichliches Wachsthum auf schlechte Wasserbeschaffenheit schliessen lassen soll. Es steht fest, dass diese Fadenbakterie in gutem Brunnenwasser und rasch strömendem Flusswasser selten, in stagnirendem Wasser aber häufig angetroffen wird. Da Cladothrix mit Vorliebe auf verwesenden Stoffen wächst, so zeigt sie ebenfalls die Anwesenheit fäulnissfähiger Substanzen im Schlamm an.

Die *Crenothrix* ist abhängig vom Eisengehalt des Wassers, sie giebt nur Aufschluss über diesen. Selbstverständlich wird sie, wenn neben dem Eisen noch viel organische Substanz vorhanden ist, besser wachsen, als wenn wenig davon sich in dem Wasser befindet. In Berlin wurde die Crenothrix durch ihr massenhaftes Vorkommen so lästig, dass zur Anlage kostspieliger Filteranlagen geschritten werden musste, und dabei hatte das Wasser der Tegeler Brunnen, in welchem sie mehrere Fuss hoch lagerte, einen nur geringen Gehalt an organischen, also fäulnissfähigen Substanzen. Die in 100 000 Theilen Wasser vorhandene organische Materie reducirte im Durchschnitt 1,36 Theile Kaliumpermanganat.

Ein grosser Gehalt an Wasserpilzen ist also durchaus nicht immer durch einen hohen Gehalt des Wassers an zersetzbaren Substanzen begründet.

Diese an und für sich unschädlichen Pflanzen machen jedoch, wenn sie in grösseren Mengen auftreten, das Wasser unansehnlich und unappetitlich; sie können zudem dadurch lästig werden, dass sie nach dem Absterben in Fäulniss übergehen, oder wie die Crenothrix die Leitungsrohre verlegen.

Was die einzelnen Classen der niederen Thiere anlangt, so kennen wir die Existenzbedingungen der Rhizopoden zu wenig, um auf die Anwesenheit einzelner Organismen dieser Classe hin

eine Ansicht über die Beschaffenheit eines Wassers zu begründen. Die Infusorien leben von Pflanzen, von Spaltpilzen, von faulenden Stoffen oder von anderen Thieren. Die Flagellaten, unter ihnen z. B. Monas, Cercomonas, zeigen sich in fauligen Infusionen immer in reicher Anzahl, aber man begegnet den Monaden gelegentlich auch in notorisch guten Brunnen oder sonstigen Wasserbezugsquellen. Unter den Ciliaten sind *Paramaecium putrinum*, *Euplotes Charon, Colpidium colpoda* und andere zu nennen, welche in faulendem Wasser fast nie fehlen. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dass sie in brauchbaren Wässern gar nicht vorhanden seien. So viel in Zersetzung befindliche Substanz, als nöthig ist, um einigen Exemplaren das Leben zu fristen, dürfte, vereinzelte Fälle vielleicht ausgenommen, überall vorhanden sein. Rotiferen, Würmer und Crustaceen finden sich sowohl in schlechtem als auch in gutem Wasser.

Mit Sicherheit kann daher vorläufig noch keine Species als charakteristisch für verunreinigtes Wasser angesehen werden. Zudem ist es für den Laien nicht leicht, die im Schmutzwasser lebenden von ähnlichen in reinem Wasser lebenden Thieren zu unterscheiden. Eyferth sagt von *Stylonichia pustulata:* „Sehr gemein in allen fauligen Infusionen“, von *Stylonichia histrio:* „Ueberall in klaren Wässern“. Die beiden Thiere sind aber in ihrer Form so wenig verschieden, dass der Nichtzoologe sie schwerlich immer aus einander halten dürfte. Auch Hirt erkennt diese Schwierigkeiten an, wenn er sagt: „Aus jeder einzelnen Wasserprobe werden von dem Niederschlage und dem Häutchen 30 bis 40 Präparate angefertigt und so lange untersucht, bis man über den allgemeinen Charakter derselben ins Klare gekommen ist; erst dann geht es an die für den Hygieniker eher entbehrliche detaillirte Bestimmung der einzelnen Organismen. Die hierzu erforderlichen Kenntnisse, welche theils der Botanik, theils der Zoologie angehören, können natürlich nur durch längere Uebungen und methodischen Unterricht erlangt werden“.

Giebt uns somit die Art der Organismen, abgesehen von den Spaltpilzen und Thieren, welche bestimmte Krankheiten erregen, und abgesehen von den Bakterien überhaupt, von welchen später ausführlicher die Rede sein wird, nicht den nöthigen Anhalt, um über die Mehr- oder Minderwerthigkeit eines Wassers zu urtheilen, so thut dieses doch in gewisser Beziehung die Anzahl der kleinen Lebewesen. Jeder noch so geringe Brunnenschlamm, die Brunnenwände, die Fassung der Quelle liefern genügendes Material, um einige Algen oder Wasserpilze zu ernähren. Sterben diese ab,

so sind sicherlich Schizomyceten vorhanden, um die Fäulniss einzuleiten; von den Bakterien nähren sich wieder andere Wesen, die wiederum absterben oder weiter entwickelten Thieren zur Nahrung dienen. Kleine Mengen in Zersetzung begriffener Substanzen sind daher fast überall vorhanden, einzelne niedere Organismen somit in fast jedem Wasser zu erwarten. Dahingegen kann ein reiches pflanzliches und thierisches Leben nur dort zur Entwickelung kommen, wohin leicht die verschiedenen Thiere und Pflanzen gelangen können, und wo reichliche Nahrung sich vorfindet. Wir dürfen also mit vollem Rechte aus dem Vorhandensein vieler und mannigfaltiger Organismen auf einen grösseren Gehalt des Wassers an zersetzungsfähigen Körpern, sowie eine bequeme Verbindung desselben mit der Aussenwelt und damit auf eine Verschmutzung desselben schliessen.

Cohn selbst betont in den vorstehend angeführten Sätzen an zwei Stellen die Wichtigkeit der Menge. Hirt sagt wörtlich: „Bei der Beurtheilung der Güte des Wassers wird vorzugsweise auf die Menge der Saprophyten Rücksicht zu nehmen sein, da aus dem Vorkommen einiger Exemplare wenig oder nichts zu schliessen ist; eine beschränkte Anzahl vereinzelter findet sich bisweilen in gutem Wasser". Chamberlain erklärt[1]): „Wenn die niederen Formen der Infusorien reichlich gefunden werden, zeigen sie Verunreinigung an. In der That, ein Wasser, welches mehr als gewöhnlich mit niederen Lebewesen angefüllt ist, muss als verdächtig betrachtet werden". Roth und Lex[2]) äussern sich darüber in folgender Weise: „Die eigentliche Heimath aller dieser Wesen sind bekanntlich Sümpfe und andere stehende oder langsam fliessende, organische Substanzen enthaltende Wässer, Flüsse, Tümpel und Rinnsteine. In relativ reinem Brunnenwasser und dem Filtrat der Wasserwerke finden sich auch nur die kleinsten Formen derselben und nur in kleinen und vereinzelten Exemplaren. Am sichersten trifft man sie hier in der Nähe von kryptogamischen Vegetationen oder Gewebstrümmern, die meist mit blossem Auge zu bemerken sind. — Das Vorkommen grösserer Formen (Vorticellen) und grösserer Mengen scheint in der Regel auf einer stärkeren Insufficienz der künstlichen oder natürlichen Filterschichten oder darauf zu beruhen, dass sich im Brunnenkessel vermöge der Anwesenheit von viel organischer Substanz und wenig Bewegung eigene Bildungs- resp. Vervielfältigungsherde dieser Wesen etablirt

[1]) Organic impurities in drinking water. 5. Annual report of the state board of health of the state of Connecticut 1883.

[2]) Handbuch der Militair-Gesundheitspflege. I. Band.

haben. Sie setzen also in der Regel erhebliche Verunreinigungen oder doch die gewöhnlichen Bedingungen derselben im Wasser voraus und können dann auch durch ihr Absterben und ihre Zersetzung neue Quellen der Verunreinigung werden“.

Hieraus ergiebt sich, dass zur Zeit mehr Werth auf die Menge als auf die Art der mikroskopischen Pflanzen und Thiere zu legen ist.

Die Beziehungen der in einem Wasser vorhandenen Organismen zum Wasser lassen sich in folgender Weise darstellen, wobei wir, wie schon erwähnt, nur seine Reinlichkeitsverhältnisse, aber nicht die mehr oder minder grosse Möglichkeit seiner Infection mit Krankheitserregern im Auge haben.

1. Ein Wasser, welches grüne Algen und Diatomeen in nicht zu grosser, Wasserpilze und niedere Thiere aber in geringer Zahl enthält, ist desshalb allein noch nicht als unrein zu betrachten.

2. Mit zunehmender Zahl der Organismen nimmt die Ansehnlichkeit und Appetitlichkeit, kurz, die gute Beschaffenheit des Wassers ab. Enthält ein Wasser reichliche Mengen von Organismen, so ist dasselbe als unrein, und da Niemand unreines Wasser verwenden kann oder will, auch als unbrauchbar zu bezeichnen.

Erwähnt sei, dass der Ort der Entnahme auf die Menge der in die Wasserprobe übergehenden Organismen von Einfluss sein kann. An der Oberfläche, am Rande, zwischen grösseren Pflanzen, am Boden des Wassers oder gar im Schlamm ist die Zahl der Lebewesen eine grössere als im freien Wasser.

VI.

Organismen als Krankheitserreger.

Wenn auch die thierischen und pflanzlichen Organismen durch ihre Anwesenheit die geringere Qualität eines Wassers darthun oder bedingen, so ergiebt sich daraus keineswegs von vornherein, dass sie auch im Stande sind, unsere Gesundheit zu schädigen.

Um über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten, müssen die einzelnen Thier- und Pflanzenarten bezw. Species untersucht und beobachtet, sowie die Beziehungen der Krankheiten zum Wasser erforscht werden. Diese Aufgabe ist erst seit wenigen Jahren in Angriff genommen und nur zum geringsten Theil gelöst, wir stehen auch hier noch am Beginn der Erkenntniss; dennoch sind schon zahlreiche Resultate erreicht und mannigfaltige Wege vorgezeichnet, welche voraussichtlich zu weiteren Erfolgen führen werden.

Eigentlich giftige Thiere, d. h. solche, deren Genuss toxisch wirkt und die so klein sind, dass sie beim Trinken unbemerkt verschluckt werden könnten, sind bis jetzt nicht bekannt. Dahingegen können mit dem Trinkwasser kleine Thiere, resp. deren Larven oder Eier eingeführt werden, welche die Gesundheit und das Leben des Menschen dadurch zu gefährden vermögen, dass sie im Körper weiter leben, sich entwickeln und eventuell vermehren.

Zweifellos vermögen die Eier oder Embryonen von Eingeweidewürmern, wenn sie mit der Nahrung oder dem Getränk genossen und nicht im Magen verdaut werden, Helminthiasis zu bewirken.

Hierbei ist es gleichgültig, ob die Eier bezw. Embryonen direct oder in ihren Zwischenwirthen im Trinkwasser genossen werden.

Von dem *Ascaris lumbricoides* und dem *Trichocephalus dispar* nahm man nach dem Vorgange Davaine's schon seit langer Zeit an, dass sie ausser auf andere Weise auch durch das Wasser verbreitet werden können.

L. Sievers[1]) hat versucht, aus dem Material des pathologisch-anatomischen Institutes zu Kiel den Einfluss des Trinkwassers auf die Verbreitung jener beiden Entozoen nachzuweisen. Bereits seit dem Jahre 1872 wurde unter Heller's Leitung genau auf die Darmeinwohner bei den Sectionen geachtet und für die Jahre 1872 bis 1877 von Gribbohm, für die Jahre von 1877 bis 1887 von Sievers eine Zusammenstellung gemacht. Für die statistische Bearbeitung dieser Frage lagen die Verhältnisse insofern günstig, als Kiel sein Wasser bis zum Jahre 1880/81 aus einem offenen, in allernächster Nähe der Stadt liegenden, vielfachen Verunreinigungen durch Fäcalien ausgesetzten Teiche bezog, während nach dieser Zeit eine Wasserversorgung aus Brunnen eingeführt wurde, die vor Verschmutzung mit Fäcalien gesichert waren.

Es fanden sich in den	Jahren	*Ascariden* bei	Proc. der Leichen
„ „ „ „ „	1872—77	„ „	18,3 „ „
„ „ „ „ „	1877—81	„ „	19,6 „ „
„ „ „ „ „	1881—87	„ „	15,7 „ „

Trichocephalus dispar war vorhanden

in den Jahren	bei	Proc. der Leichen
1872/77	32	„ (Gribbohm)
1877/78	28,6	„ (Sievers)
1878/79	19,7	„ „
1879/80	25,0	„ „
1880/81	23,1	„ „
1881/82	28,8	„ „
1882/83	17,5	„ „
1883/84	13,6	„ „
1884/85	16,4	„ „
1885/86	15,7	„ „
1886/87	17,2	„ „

Hiernach hat also mit Einführung des besseren Trinkwassers die Zahl der beiden Wurmkrankheiten abgenommen und es ist mit einiger Wahrscheinlichkeit dieses Verhältniss ein causales.

Ein für den Menschen seltener, für die Einhufer, Wiederkäuer und Nager häufiger und gefährlicher Schmarotzer ist der Leberegel, *Distoma hepaticum*. Seine Eier und Larven finden sich in gewissen Stadien ihrer Entwickelung frei im Wasser, später leben sie in kleinen Wasserthieren, z. B. der Schnecke *Limnaeus*

[1]) L. Sievers, Schmarotzerstatistik aus den Sectionsbefunden des pathologischen Institutes zu Kiel vom Jahre 1877 bis 1887. Kiel 1887.

minutus, Lim. pereger, was Leuckart nachgewiesen hat, und gelangen von dort aus in den Darm der Warmblüter, besonders der Schafe. In einem Jahre gingen in England zwei Millionen Schafe an der durch Distomen bedingten Leberfäule zu Grunde.

Distoma haematobium ist ein in Afrika häufiger Parasit, welcher in den Blutgefässen des Menschen angetroffen wird und den Tod des befallenen Individuums bewirken kann. Die Distomenbrut lebt in jungen, kleinen Mollusken und Wasserinsecten, welche beim Trinken verschluckt werden. Im Magen und Darm gehen die Zwischenwirthe zu Grunde, die Distomen werden frei und dringen in die Gewebe.

In vielen tropischen und subtropischen Gegenden Afrikas, Asiens und Amerikas ist die *Filaria medinensis* ein nicht seltener Gast in dem Zellgewebe des Menschen. Fedschenko[1]) wies nach, dass die Embryonen der Medinawürmer in Cyklopen hausen. Mit dem Trinkwasser gelangen die kleinen Crustaceen in den Magen; der Wurm wird daselbst frei und erlangt im Darm seine Reife. Von dort aus treten dann die befruchteten Weibchen ihre Wanderungen an.

Die *Filaria sanguinis*, ein in Asien und Amerika weit verbreiteter Wurm, bewirkt eine eigenthümliche Chylurie beim Menschen. Nach Manson's und Meyer's Untersuchungen[2]) gehen die Filarien mit dem Blute in die blutsaugenden Musquitoweibchen über. Einige Würmer wandeln sich in diesen zu Larven um und gelangen mit den Musquitos, wenn die Eier abgesetzt werden, in das Wasser, um von dort aus entweder direct oder durch Zwischenwirthe zum Menschen zurückzukehren.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die sogenannte *Cochinchina-Diarrhöe* auf der Anwesenheit von Anguillen beruht, welche mit dem Wasser eingeführt werden. Indessen sind manche Forscher geneigt, die Anguillen nur für Begleiter der Diarrhöen zu halten. Auch Blanchard[3]), bei welchem man ein sehr genaues Eingehen auf alle Parasiten findet, welche mit dem Wasser eingeführt werden können, neigt dieser Ansicht zu.

Die *Anchylostomasie* wird, wie bereits Seite 423 angegeben, durch das die Larven enthaltende Wasser verbreitet. Leichten-

---

[1]) Leuckart, Die menschlichen Parasiten und die von ihnen herrührenden Krankheiten. 1876.

[2]) Manson, The filaria sanguinis hominis. London 1883, und Meyer, Lancet 1887, pag. 713.

[3]) Les animaux parasites introduits par l'eau dans l'organisme. Revue d'hygiène 1890, pag. 828 und 923.

stern[1]) nimmt an, dass auf den Ziegelfeldern Kölns nicht so sehr das Trinkwasser als das zum Verarbeiten des Lehms gebrauchte Nutzwasser der Vermittler der Krankheit sei.

Aus den Beispielen ist ersichtlich, dass einigen der im Wasser vorhandenen Angehörigen des Thierreiches eine specifische Schädlichkeit innewohnt und dass das Verschlucken kleiner Thierchen nicht ganz so ungefährlich ist, wie man glauben könnte. Diese Schädlichkeit tritt jedoch sehr zurück gegenüber der Verbreitung der eigentlichen Seuchen durch das Wasser.

Seit langer Zeit bereits glaubte man, dass das Trinkwasser geeignet sei, Krankheiten zu verbreiten. Schon die „Brunnenvergiftungen“ der alten Zeit und des Mittelalters deuten auf das Wasser als die Quelle der Ansteckung hin. Seitdem haben sich die Begriffe geklärt, und es hat sich gezeigt, dass man mit der Beschuldigung des Trinkwassers häufig zu weit gegangen ist. Durchmustern wir jetzt die Reihe der Infectionskrankheiten, so muss gleichwohl zugegeben werden, dass bei einigen die Uebertragung durch Wasser nicht von der Hand zu weisen ist.

Bezüglich der Ruhr führt Hirsch[2]) mehrere Beispiele auf. So erzählt er einen von Read angegebenen Fall. Jm Jahre 1870 herrschte in Metz bei zwei Regimentern eine schwere Ruhrepidemie, während die übrigen Truppenkörper von dieser Krankheit ganz verschont blieben. Jene hatten ein mit Fäcaljauche stark verunreinigtes Brunnenwasser getrunken. Nach Schliessung der Brunnen hörte die Krankheit schnell auf. Im Jahre 1881, als die bis dahin verschlossenen Brunnen wieder in Gebrauch gezogen wurden, traten abermals Ruhrfälle auf. Das Schliessen der Brunnen hatte auch dieses Mal den gewünschten Erfolg.

Nach den Untersuchungen von Kartulis[3]) ist die epidemische Dysenterie auf Amoeben zurückzuführen, welche regelmässig in den dysenterischen Stühlen und in den dysenterischen Geschwüren vorhanden sind, während sie ebenso regelmässig bei anderen Krankheiten fehlen sollen. Kartulis glaubt, dass nicht selten durch Wassergenuss die Amoeben dem Darm einverleibt werden.

Die Malaria wird in einzelnen Fällen gleichfalls zu dem Genuss von Trinkwasser in Beziehung gebracht. Boudin (Hirsch l. c.) führt an, dass auf einem von Bona nach Marseille bestimmten Kriegsschiffe eine schwere Malaria-Epidemie ausbrach.

---

[1]) Deutsche medicinische Wochenschrift, Juli 1885.

[2]) Handb. d. historisch-geographischen Pathologie, 2. Aufl., 3. Abth., 1886.

[3]) Zur Aetiologie der Dysenterie in Aegypten. Virchow's Archiv 1887, S. 521.

Von der 229 Mann starken Besatzung erlagen 13, und 98 mussten in Marseille dem Lazareth überwiesen werden. Die Untersuchung ergab, dass mehrere Tonnen widerlich riechenden und schmeckenden Sumpfwassers mitgenommen waren. Nur diejenigen Personen erkrankten, welche von dem unreinen Wasser genossen hatten, während unter denen, die reines Wasser getrunken hatten, auch nicht ein Erkrankungsfall vorkam. Erzeugt wird die Malaria durch kleine Lebewesen, die Hämatozoen der Malaria, welche den Sporozoen zuzurechnen sein dürften.

Dass das Gelbfieber ebenfalls durch den Genuss bezw. Gebrauch von Wasser übertragen werden kann, ist kaum zu bezweifeln. Schon das vorwiegende Gebundensein dieser verheerenden Seuche an die See- und Flussufer, sowie das auffallend häufige Erkranken von Schiffsbesatzungen spricht für diese Annahme.

Man darf annehmen, dass auch Milzbrand[1]), Rotz und ähnliche Affectionen hier und da durch das Wasser verbreitet werden. Für den Milzbrand liegt sogar eine direct beweisende Beobachtung[2]) vor.

Schwarz[3]) hat nachgewiesen, dass Tetanusbacillen im nichtsterilisirten Brunnenwasser noch nach 152 Tagen virulent waren, während sie im nichtsterilisirten Meerwasser rasch ihre Wirksamkeit verloren hatten.

Während aber die Propagation der erwähnten Krankheiten durch das Wasser eine relativ seltene zu sein scheint, kommt sie bei zwei anderen Seuchen, dem Abdominaltyphus und der Cholera, häufiger vor. Selbstverständlich können diese Krankheiten ausser durch Wasser auch noch durch manche andere Medien und auf manche andere Weise übertragen werden. Aber jedenfalls hat die epidemiologische Forschung eine grössere Anzahl von Beweisen für die Verbreitung von Cholera und Typhus durch das Wasser erbracht. Aus der grossen Reihe der einschlägigen Erfahrungen sollen nur die folgenden als Beispiele angeführt werden:

Während der Choleraepidemie des Jahres 1854 zu London[4]) erfolgte in der Broadstreet und deren nächster Umgebung ein plötzlicher, explosionsartiger Ausbruch der Krankheit. Am zweiten Tage nach Beginn dieses Ausbruches erkrankten 143 Personen,

---

[1]) Beisswänger, Zur Verbreitung des Milzbrandes in Württemberg. Zeitschr. f. Hygiene u. Infectionskrankheiten 8, 179.

[2]) Diatroptoff, Annales de l'Institut Pasteur 1893.

[3]) Arch. p. l. scienze med. Vol. XV, Nr. 8.

[4]) Snow, On the mode of communication of Cholera. London 1855.

von denen 70 starben; am dritten erkrankten 116 und erlagen 127 Personen. Von da an nahm die Zahl der Erkrankungen schnell ab. Es wurde nachgewiesen, dass fast alle Befallenen das Wasser des öffentlichen Brunnens vor dem Hause Nr. 40 jener Strasse getrunken hatten, während solche Leute, die jenes Wasser nicht genossen, z. B. 70 Arbeiter einer nahegelegenen Brauerei, nicht von der Seuche zu leiden hatten.

Nun ereignete es sich, dass in Hampstead (Westend) eine Dame am dritten Tage nach jenem Ausbruch an Cholera erkrankte und starb. Der Sohn dieser Frau besass eine Fabrik in Broadstreet und brachte seiner Mutter täglich eine Flasche Trinkwasser aus besagter Pumpe mit, da sie dieses Wasser dem von Hampstead vorzog. Auch eine Nichte der Dame, welche dort zum Besuch war, trank von dem Wasser; sie kehrte dann nach ihrer Behausung in Islington zurück und erlag ebenfalls der Cholera. Zu jener Zeit war weder in Westend noch in Islington Cholera. Ausser diesen beiden Personen trank nur noch eine Dienerin von dem Inhalt der Flasche, auch sie erkrankte, genas jedoch.

Die directe Verunreinigung jenes Brunnens mit Fäcalien von Cholerakranken konnte nicht nachgewiesen werden. Es fiel jedoch mehreren der Personen, welche das Wasser zu trinken pflegten, auf, dass es zu jener Zeit einen widerlichen Geruch hatte. In Broadstreet wohnte der Ornithologe Gould; von einem Ausfluge am dritten Tage nach dem Ausbruch der Seuche zurückgekehrt, liess er sich Wasser aus jener Pumpe holen, doch schreckte der ekelhafte Geruch desselben ihn und seinen Assistenten vom Genusse zurück; sie blieben gesund, während das Hausmädchen, welches das Wasser getrunken hatte, erkrankte.

Ein deutliches Beispiel, wie die Choleraausbreitung an die Wasserversorgung geknüpft sein kann, bieten die südlich der Themse gelegenen Bezirke Londons. Die Hauptstadt Englands bezieht ihr Wasser von verschiedenen Gesellschaften. Wir lassen die nördlichen Wasserwerke ganz ausser Betracht und beschränken uns auf die südlichen, die Southwark-Vauxhall, die Lambeth und die Kent Company. Letztere beschäftigt uns hier nicht, da sie ihr Wasser nicht aus der Themse, sondern anfänglich aus dem Flüsschen Ravensbourne, später aus Tiefbrunnen entnahm. Die Southwark and Vauxhall Company schöpfte bis über das Jahr 1832 hinaus ihr Wasser an Londonbridge, einem Ort, wo die Themse schon die Abfälle fast der ganzen Stadt aufgenommen hatte; dann verlegte sie die Entnahmestelle nach Battersea, welches weiter westlich, somit stromaufwärts gelegen ist. Dennoch war

das Wasser dort um das Jahr 1849 unreiner, als es bei Londonbridge im Jahre 1832 gewesen war. In dieser Zeit war nämlich die Einwohnerzahl der Stadt um ein Bedeutendes gestiegen; auch hatte man die Kothgruben abgeschafft und Wasserclosets eingerichtet, deren Inhalt in den Fluss geschwemmt wurde.

Die Lambeth Company entnahm von Beginn ihres Bestehens an das Wasser gegenüber der Hungerfordbridge. Diese Brücke liegt fast in der Mitte der Stadt. Im Jahre 1851 indessen verlegte sie ihre Schöpfstelle aus London heraus nach Thames Ditton, einem Ort, bis zu welchem die Fluth nicht mehr dringt, wo also ein Wasser zur Verfügung stand, welches durch die Spüljauche der Hauptstadt nicht verunreinigt werden konnte. Nach dem Jahre 1854 kam das Gesetz von 1852, die bessere Wasserversorgung Londons betreffend[1]), zur Ausführung. Durch das Gesetz wurde unter Anderem verlangt, dass kein Wasser für den Bedarf der Stadt unterhalb Teddington Lock — also höher wie Kingston, der gewöhnlichen Fluthgrenze — genommen werde und dass alles für den Hausbedarf bestimmte Wasser filtrirt sein müsse. Diesem Gesetz Folge gebend, verlegte die Southwark and Vauxhall Company ihre Entnahmestelle nach Hampton und lieferte von da ab ein brauchbares, filtrirtes Wasser.

Zwischen der Wasserversorgung des Südens der Stadt und ihrer Cholerasterblichkeit bestehen nun deutliche Beziehungen.

Die Cholera brach zum ersten Male über London im Jahre 1832 herein; dann erschien sie wieder 1849, 1854 und 1866. In dem ersten Seuchejahr war die grösste Sterblichkeit mit 110 Choleratodesfällen auf 10000 Einwohner in Southwark, dem Bezirk an Londonbridge, also dort, wo zu der Zeit das schlechteste Wasser geschöpft wurde. Im Jahre 1849 verloren die südlichen Theile an Cholera durchschnittlich 121 Personen auf 10000, und zwar die Districte, welche von der Southwark und Vauxhall Company allein versorgt wurden, 135, die von der Lambeth Company allein versorgten 93. (Ein nicht unbedeutender Häusercomplex erhielt gleichzeitig von beiden Compagnien sein Wasser, doch berühren wir diese Verhältnisse hier nicht weiter, um einfache und correcte Zahlen geben zu können.)

Die zweite Epidemie erreichte somit im Süden Londons eine höhere Durchschnittssterblichkeit, als die höchste Sterblichkeit von 1832.

---

[1]) The London water supply past, present and future by Ph. Bevan. London 1884.

Es hatte aber auch das Trinkwasser in der Zeit von 1832 bis 1849 sich wesentlich verschlechtert, besonders durch die Einleitung der Cloaken in die Themse.

Bei der dritten Epidemie 1854 zeigte sich nun eine höchst merkwürdige Erscheinung. Es starben nämlich in den Vierteln, welche ihr Wasser von der Southwark and Vauxhall Company bezogen, 154 Personen auf 10 000, während in den Bezirken, die ihr Wasser von der Lambeth Company bekamen, nur 17 auf 10 000 starben. Die letztere Gesellschaft lieferte damals schon das reine Wasser von Thames Ditton, während die erstere noch das schlechte Wasser von Battersea verabfolgte. Wie verunreinigt dieses Wasser war, insonderlich wie viel Fäcalreste es enthielt, zeigt klar die Zeichnung eines mikroskopischen Präparates, welches aus dem Bodensatz desselben nach mehrstündigem Stehen angefertigt worden ist. Diese Abbildung, Tafel IV, ist dem Appendix to the report of the committee for scientific inquires in relation to the Cholera epidemic of 1854 entnommen.

Farr[1]) drückt sich in folgender Weise über die Beziehungen zwischen dieser Epidemie und der Wasserversorgung aus:

„Alle die in Frage kommenden möglichen Ursachen: die Möglichkeit, sich der Infection auszusetzen, schlechte Canalisation, Ueberfüllung, Armuth, ungenügende ärztliche Hülfe und unreines Wasser sind, soweit Lambeth in Betracht kommt, im Jahre 1849 und 1854 dieselben geblieben, mit Ausnahme des Wassers, welches in dem ersten der beiden Jahre sehr unrein, in dem letzten aber viel reiner war.

Alle die erwähnten Ursachen mit Ausnahme des Wassers waren im Jahre 1854 die gleichen in den Southwark-Vauxhall und den Lambeth-Bezirken, aber während das Wasser in den von Southwark-Vauxhall versorgten Vierteln schlechter wurde, nahm die Mortalität zu, wohingegen in dem Bereiche der Lambeth-Gesellschaft das Gegentheil stattfand."

Als im Jahre 1866 die Cholera abermals über die Hauptstadt Englands hereinbrach, starben, soweit die Bezirke der besprochenen Wasserversorgungsgesellschaften in Betracht kamen, welche jetzt beide gutes, filtrirtes Wasser lieferten, nur 6 von 10 000 Einwohnern. Auch die nördlich von der Themse liegenden Theile Londons blieben auffallend verschont, nur einer derselben, welcher sein Wasser aus dem Leafluss entnahm, litt bedeutend. Hier liess sich wiederum eine directe Verunreinigung des Trinkwassers nachweisen.

---

[1]) Report on the Cholera Epidemic of 1866 in England.

Beweisend für die Vermittelung der Cholera durch Wasser ist die Epidemie des Jahres 1892 zu Hamburg. Diese Stadt bezog ihr Trinkwasser aus einer Stelle der Elbe, welche der Verunreinigung durch die Canaljauche der Stadt selbst in hohem Maasse ausgesetzt war, und filtrirte dieses Wasser nicht. Altona, welches mit Hamburg so verwachsen ist, dass die Grenze fast ganz verwischt ist, trinkt filtrirtes Elbwasser; Wandsbek, man kann beinahe sagen ein Vorort von Hamburg, gewinnt sein Trinkwasser aus Landseen. Nun erkrankten in Hamburg 30 von 1000 Einwohnern, in Altona bezw. Wandsbek nur 4 bezw. 3 auf 1000, und von den allermeisten dieser letzteren Erkrankten liess sich die Infection auf Hamburg zurückführen. Da Hamburg, Altona, Wandsbek eigentlich eine einzige Stadt bilden und somit geologische und meteorologische Unterschiede nicht zeigen, da die Bevölkerung nach Stamm, Eigenart und Eigenthümlichkeiten in allen drei Orten dieselbe ist, Differenzen zwischen den drei Orten überhaupt nur in der Wasserversorgung sich finden, so ist die Ursache für die epidemische Verbreitung der Cholera nur in letzterer zu suchen. Diese Annahme liess sich ausserdem direct beweisen: Die in Hamburg gelegene Kaserne mit einer Belegschaft von 540 Köpfen, welche ihr Wasser nur aus Brunnen bezieht, blieb vollständig verschont, während das in der Umgebung der Kaserne in Bürgerquartieren befindliche dritte Bataillon des 85. Inf.-Reg. bis zum 24. August, wo es verlegt wurde, schon 17 Choleraerkrankungen hatte. Hamburg hat ferner vier geschlossene Anstalten, welche gleichfalls nur Brunnenwasser benutzten, die Alstersdorfer Anstalten mit 575, das Pestalozzistift mit 94, das Centralgefängnis mit 1100 und die Correctionsanstalt mit 600 Insassen. In allen diesen Anstalten kam kein Fall von Cholera vor; dahingegen kamen auf die Irrenanstalt Friedrichsberg mit 1363 Insassen 123, auf das Werk- und Armenhaus mit 1230 Insassen 45 Erkrankungen; beide Anstalten waren mit Hamburger Leitungswasser versehen. Sehr beweisend ist noch Folgendes: An der Altonaer Grenze liegt ein zu Hamburg gehöriger Hof mit 345 Einwohnern, welcher indessen nur von Altona aus zugängig ist und von Altona aus sein Wasser bezieht. Auf dem Hamburger Gebiet dieser Gegend ereigneten sich zahlreiche Cholerafälle, während dieser Hof vollständig frei blieb.

Im Winter 1892/93 erkrankten in Altona[1]) in einem sonst von der Cholera völlig freien Stadttheil nur Personen, welche ihr

---

[1]) R. Koch, Die Cholera in Deutschland während des Winters 1892 bis 1893. Zeitschr. f. Hygiene und Infectionskrankheiten 15. 89.

Wasser aus einem Brunnen in einem mit kleinen Gebäuden besetzten Hofe, dem „Langen Jammer", bezogen, während die umliegenden von der Wasserleitung versorgten Häuser keine Cholerafälle hatten. Es gelang nicht nur, die unreinen Zuflüsse zu dem Brunnen aufzufinden, sondern auch, worauf wir alsbald zurückkommen, die Erreger der Cholera aus dem Brunnenwasser selbst herauszuzüchten.

Als ein eclatantes Beispiel der Typhusverbreitung durch Wasser möge die Typhusepidemie im Waisenhause zu Halle a. d. S. im Jahre 1871 [1]) angeführt werden. Am rechten Saaleufer, im Südtheile der Stadt, liegt der grosse Gebäudecomplex der sogenannten Francke'schen Stiftungen. Die Anstalt war im Jahre 1871 bewohnt von 703 Personen; ausserdem verkehrten dort täglich gegen 3000 Schüler aus allen Theilen der Stadt. Die Anstalt hat zwei eigene Wasserleitungen, den Unterstollen und den Oberstollen; ausserdem war für eines der Häuser die städtische Wasserleitung allein, für zwei andere diese und die Oberstollenleitung in Gebrauch gezogen. Seit dem Jahre 1854 war in den Anstalten kein Typhus vorgekommen. Plötzlich, am 22. Juli 1871, traten Typhusfälle auf, und bis zum 19. August waren von 703 Bewohnern der Anstalt 282 am Typhus erkrankt; von den 3000 Besuchern aber erkrankten nur 77. In Halle selbst war die Typhussterblichkeit während des ganzen Jahres eine geringe, 1,1 Todesfall auf den Monat, den Durchschnittszahlen früherer Jahre entsprechend. In den Häusern der Stiftung, in welchen das Wasser des Oberstollens getrunken war, erkrankten insgesammt von 669 Personen 282 und es starben 17. Nur zwei Wohnungen mit zusammen 5 Einwohnern hatten trotz Wassergebrauchs aus dem Oberstollen keine Erkrankungsfälle. Die städtische Leitung versorgte ein Haus mit 24, die Unterstollenleitung eines mit 15 Einwohnern, und Niemand von diesen erkrankte. Dahingegen wurden in vier ausserhalb des Terrains liegenden Häusern, in welchen das Oberstollenwasser ebenfalls benutzt wurde, noch 7 Personen vom Typhus befallen. Die Krankheit erstreckte sich also nur so weit, als das Wasser des Oberstollens in Gebrauch gezogen war. Sie hörte da auf, wo dasselbe nicht mehr getrunken wurde. Der Verdacht wurde bald auf das Trinkwasser gelenkt. Schon im Juni war das Wasser des Oberstollens trübe, man konnte mit „blossem Auge Pilzfäden etc. darin entdecken, das Mikroskop zeigte eine grosse

[1]) Dr. Zuckschwerdt, Publicationen des Vereins f. öffentl. Gesundheitspflege in Halle. Nr. IV.

Menge von Vibrionen, Bakterien, Spirillen, Fäulnisspilzen u. s. w". Am 11. August wurden die Brunnen geschlossen. Die Incubationsdauer für den Typhus beträgt ungefähr eine Woche. Mit dem 18. August war die Epidemie wie abgeschnitten, es kam nur noch im September ein auf directe Infection zurückzuführender Fall vor. Die typhösen Erkrankungen dauerten also so lange, als das Wasser des Oberstollens getrunken wurde; sie hörten auf, nachdem dasselbe abgestellt war.

Die Untersuchung der Oberstollenleitung ergab an der Stelle, wo sie unter dem sogenannten Fluthgraben durchgeführt war, erhebliche Undichtigkeiten im Mauerwerk. Das Schmutzwasser sickerte an vielen Stellen ein und vermischte sich mit dem auf der Sohle des Canals fliessenden Leitungswasser. Der erwähnte Fluthgraben nimmt die Abwässer einer Fabrik auf; ausserdem aber gelangen in ihn die Schmutzwässer der ganzen Lindenstrasse, der Strasse eines Stadttheils, in welchem Typhus endemisch war. Im Monat Juni fielen starke Regen, welche eine Menge Schmutz in den Fluthgraben schwemmten und denselben anfüllten. Es ist also wahrscheinlich, dass Typhuskeime in den Fluthgraben und von dort in die Oberstollenleitung gelangt sind.

Noch in anderer Weise ist die Francke'sche Stiftung merkwürdig. Zu sechs verschiedenen Malen suchte die Cholera die Stadt Halle heim und tödtete im Ganzen 4020 Menschen. In der Anstalt kam in allen diesen Epidemien nur ein Todesfall vor und dieser betraf eine Waschfrau, welche Wäsche aus der Stadt besorgte. Damals war das Waisenhaus nur auf seine eigene Wasserleitung beschränkt, der Anschluss an die städtische Wasserversorgung hatte noch nicht stattgefunden. In dem ersteren Falle ist hiernach die eigene Leitung die Vermittlerin der Infection gewesen, während sie in den anderen Fällen die Anstalt vor Invasionen der Cholera geschützt hat.

Dass ein inficirtes Wasser nicht alle Personen krank macht, welche davon trinken, ist eine bekannte Thatsache. Macnamara[1]) erzählt, dass 18 Personen von einem Wasser tranken, welchem durch unglücklichen Zufall Cholerakoth beigemischt war; nur fünf derselben erkrankten: am folgenden Tage wurde eine, am nächsten Tage wurden zwei und nach drei Tagen noch zwei Personen ergriffen; die übrigen blieben gesund.

Zur Zeit, als die älteren der erwähnten Beobachtungen gemacht wurden, kannte man die specifischen Erreger des Typhus

---

1) A history of Asiatic Cholera. London 1876.

und der Cholera, wie überhaupt der Infectionskrankheiten noch nicht. Man konnte sich von dem „*ens morbi*“, dem „*genius Epidemicus*“ keine Vorstellung machen; man stand einem unbekannten „Etwas“ gegenüber.

Da entdeckte Pollender (im Jahre 1849, publicirt 1855), dass im Milzbrandblut Stäbchen vorkommen, welche im Blut gesunder Thiere nicht vorhanden sind. Andere Forscher beschäftigten sich ebenfalls mit dieser Frage, wobei sich herausstellte, dass diese Stäbchen nicht die Begleiter, sondern die Erreger des Milzbrandes sind. Nachdem man einmal auf die Mikroorganismen aufmerksam gemacht worden war, wurde unablässig weiter geforscht. Aber erst nachdem man die vervollkommneten Färbemethoden (Weigert-Koch) in Gebrauch gezogen und besonders, seitdem Rob. Koch den festen durchsichtigen Nährboden und die Reincultur eingeführt hatte, sind uns bedeutsame Aufklärungen über das Wesen der Infectionskrankheiten geworden. Mit Sicherheit kennt man bis jetzt, soweit die Krankheiten des Menschen in Frage kommen, die Keime des Milzbrandes (Pollender), des Rückfalltyphus (Obermeyer), der Tuberculose (Koch), des Lupus (Koch), der Lepra (Hansen), des Rotzes (Löffler und Schütz), des Abdominaltyphus (Eberth-Gaffky), der Eiterung (Becker, Rosenbach, Krause), des Erysipels (Fehleisen), der Cholera (Koch), des Wundstarrkrampfes (Nicolaier-Rosenbach), der Diphtherie (Löffler), der Influenza (R. Pfeiffer), der Pneumonie (A. Fränkel), der Gonorrhöe (Neisser) und mehrere andere. Voraussichtlich wird in nicht allzu ferner Zeit der Nachweis geführt werden, dass auch die übrigen ansteckenden Krankheiten durch Organismen, welche aber nicht immer Bacillen oder Kokken, oder überhaupt pflanzlicher Natur zu sein brauchen, hervorgerufen werden.

Kaum sind ein paar Jahre verflossen, seitdem man die Infectionskeime kennt, seit Koch gelehrt und erwiesen hat, dass zur sicheren Diagnose der Mikroorganismen das Mikroskop allein nicht ausreicht, sondern die Cultur nothwendig ist, und schon ist es gelungen, Krankheitserreger im Wasser zu finden. So entdeckte Gaffky einen für Mäuse tödtlichen Organismus in dem Wasser der Panke zu Berlin.

Wichtiger ist der Nachweis des Kommabacillus der Cholera durch Koch[1]) in dem Wasser eines Weihers. In einer Vorstadt

---

[1]) Bericht über die Thätigkeit der zur Erforschung der Cholera im Jahre 1883 entsandten Commission. Berlin 1887, S. 182.

Kalkuttas kamen viele Erkrankungen an Cholera mit 18 Todesfällen vor. Dieselben beschränkten sich alle auf die Hütten, welche an einem Weiher lagen, während in einiger Entfernung davon und im ganzen zugehörigen Polizeidistrict die Cholera nicht herrschte. Das Wasser des Weihers diente zum Baden, Waschen und Trinken, auch hatte man die mit Koth verunreinigten Kleider der ersten Cholerakranken in jenem Tank gereinigt. Es wurden eine Anzahl Wasserproben zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Stellen des Weihers entnommen, mit Hülfe der Nährgelatinecultur untersucht und eine reichliche Anzahl von Cholerabacillen in mehreren der ersten Wasserproben gefunden. Unter den zu Ende der Epidemie geschöpften Proben enthielt nur noch eine die Cholerabacillen in geringer Zahl.

Ein zweites Mal sind die Erreger der Cholera im Seewasser gefunden. Nicati und Rietsch[1]) untersuchten das Wasser des alten Hafens von Marseille zur Zeit der Cholera; in vier Fällen gelang es ihnen, durch das Plattenculturverfahren die Kommabacillen nachzuweisen.

Ein drittes[2]) Mal sind sie von C. Fränkel im Wasser des Zollhafens in Duisburg gefunden worden. Dort erkrankte und starb ein Schiffer am 24. September 1892, welcher noch am selben Tage seine Nothdurft in den Hafen hinein verrichtet hatte. Am 27. September wurde aus dem Zollhafen eine Probe Wasser eingefüllt und am 29. untersucht. Die Plattencultur ergab nach weiteren 40 Stunden unzweifelhaft Cholera. Hier hatten sich also die Bacillen mindestens $4^1/_2$ Tage im Wasser gehalten.

Lubarsch[3]) fand die Cholerabacillen in dem Bilge-(Kiel-) wasser eines Elbdampfers, welcher in Hamburg gelegen hatte und an dessen Bord das Kind des Schiffsführers an Cholera erkrankt war.

Koch[4]) giebt an, dass durch Anwendung der später zu beschreibenden Cultur in Peptonwasser Cholerabacillen in dem vorhin besprochenen Brunnen des „Langen Jammers“ noch 10 Tage nach Ausbruch der Epidemie aufgefunden wurden und sich in der geschöpften Probe 18 Tage lang lebendig erhielten, während sie im Brunnen selbst nicht wieder entdeckt werden konnten. In derselben Abhandlung S. 146 weist Koch nach, wie in der Nietlebener

---

1) Revue d'hygiène. 20. Mai 1885.

2) Deutsche medicinische Wochenschrift 1892, Nr. 41.

3) Deutsche medicinische Wochenschrift 1891.

4) Die Cholera in Deutschland während des Winters 1892 bis 1893. Zeitschr. f. Hygiene und Infectionskrankheiten 1893, 15, 119.

Epidemie des Winters 1892/93 alle Anzeichen für eine Infection durch das Wasser sprachen, trotz der bestehenden Rieselanlage und der Sandfiltration. Beide Anlagen functionirten nicht in zweckentsprechender Weise, und es gelang Koch, die Cholerabacillen aufzufinden, sowohl bei dem Eintritt des Rieselwassers auf die Felder, als auch auf den Rieselfeldern selbst, sowie in ihrem Hauptableitungsdrain. Ferner wurden sie gefunden im Wasser der Saale dicht unterhalb der Einmündung jenes Ableitungsrohres, in dem filtrirten Wasser des Filters Nr. II und in einer Wasserprobe aus einem Leitungshahn innerhalb der Irrenanstalt Nietleben. Von Koch bezw. im Institut für Infectionskrankheiten sind zur Zeit der kleinen Winterepidemie in Altona [1]) Cholerabacillen sowohl im Elbwasser als in dem Wasser eines Absitzbassins von Altona und in einem Brunnen aufgefunden worden.

Zahlreiche Beobachtungen über Verbreitung von Cholera aus der neuesten Zeit bringt Clemow [2]).

Den Erreger des Typhus im Trinkwasser zu entdecken, gelang zu verschiedenen Malen. Zuerst wurden Typhusbacillen von Dr. Moers [3]) in einem durch Jauche stark verunreinigten Brunnenwasser eines Gehöftes bei Mülheim a. Rh. aufgefunden. Vom Herbst 1884 bis Ende Mai 1885 erkrankten auf diesem Hofe 15 Personen an Typhus. Ende Mai bezw. Anfang Juni liessen sich in einer von vier Wasserproben, welche 4350, 4600, 4700 und 5300 Keime im Cubikcentimeter enthielten, Bacillen nachweisen, welche nicht von den Erregern des Unterleibstyphus zu unterscheiden waren.

Die Angaben Moers' wurden von Hueppe [4]) einer Kritik unterzogen, welche für Moers ungünstig ausfiel. Hueppe war hierbei im Recht, denn die Angaben Moers' sind ungenau. Auch uns kam die Sache zweifelhaft vor. Wir haben daher die von Herrn Dr. Moers erbetenen Culturen in dem hygienischen Institut zu Jena untersucht. Die Moers'schen Bacillen waren in nichts von Typhusbacillen verschieden. Sind auch damals, als man noch das Wachsthum auf Kartoffeln für ein durchschlagendes Criterium hielt, die jetzt erforderlichen Untersuchungen nicht alle gemacht, so müssen wir dennoch die Identität der Moers'schen Bacillen mit den Typhusbacillen aufrecht erhalten, denn nicht nur auf der Kartoffel, sondern auch auf anderen Nährböden wuchsen beide Mikroben gleich, und ferner konnte weder im mikroskopischen Bilde noch in der Bewegung etc. irgend ein Unterschied zwi-

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene und Infectionskrankheiten 14, 417. Wasserfiltration und Cholera.

[2]) Brit. med. Journ. 1894, p. 801.

[3]) Dr. Moers, Die Brunnen der Stadt Mülheim a. Rh. vom bakteriologischen Standpunkte aus betrachtet. Ergänzungshefte zum Centralblatt für allgem. Gesundheitspflege 2, 2. Heft, 144, 1886.

[4]) Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. Die hygienische Beurtheilung des Trinkwassers vom biologischen Standpunkte, 1887.

schen ihnen und den Controlculturen bezw. Präparaten aufgefunden werden. Obschon bei einer einmaligen Untersuchung eine Verwechselung zwischen Typhus- und Colibacillen vorkommen kann, so wird dennoch der geübte Untersucher, wenn, wie hier, Reihen von Beobachtungen vorliegen, beide Arten auch ohne chemische Proben sicher auseinander halten können.

Moers hat hiernach als der Erste Typhusbacillen im Wasser gefunden.

Während man die Cholerabacillen durch die Cultur und das Mikroskop mit ziemlicher Sicherheit erkennen kann, weil mehrere hervorstechende Merkmale vorhanden sind, ist die Diagnose des Typhus nicht so sicher, und zweifellos liegen in einer Reihe von Fällen, wo man das Auffinden von Typhusbacillen im Wasser behauptet hat, Irrthümer vor.

Man geht indessen entschieden zu weit, wenn man alle die bezüglichen Beobachtungen als irrthümlich zurückweist. Wie später gezeigt werden wird, sind erst in der letzten Zeit Merkmale bekannt geworden, welche den Typhusbacillus von ähnlichen Bacillen unterscheiden lassen. Aber in manchen Fällen ist diese Entscheidung auch möglich ohne Anwendung aller differential-diagnostischen Hülfsmittel.

Der zweite Forscher, welcher die erwähnten Bacillen im Wasser nachwies, war Dr. Michael[1]) in Dresden, welcher unter Prof. Johne's Leitung arbeitete. In Grossburgk i. S. glaubte man mehrere im December 1885 aufgetretene Typhusfälle auf den Genuss des Wassers eines bestimmten Brunnens beziehen zu sollen.

Auf den mit dem Wasser dieses Brunnens und Nährgelatine beschickten Platten liessen sich etwa 12 Typhuscolonien nachweisen.

Zum dritten Male wurden die Typhusbacillen im Trinkwasser gefunden von Dreyfus-Brisac und Widal[2]). Als Quelle der Infection wurde ein laufender, unreines Wasser führender Brunnen in Ménilmontant beschuldigt, woselbst seit einigen Monaten Typhus herrschte. Bei der bakteriologischen Untersuchung kamen vereinzelte Colonien zur Entwickelung, deren Identität mit Typhusbacillen durch das morphologische Verhalten und durch das charakteristische Wachsthum auf verschiedenen Nährböden festgestellt werden konnte.

Ein fernerer Fund ist von Chantemesse und Widal[3]) in Pierrefonds gemacht worden. Die Hauptzahl der Erkrankungen fiel

---

[1]) Dr. Michael, Typhusbacillen im Trinkwasser. Fortschritte der Medicin 4, Nr. 11, 353, 1886.

[2]) Dreyfus-Brisac et F. Widal, Epidémie de famille de fièvre typhoïde. Considérations cliniques et recherches bactériologiques. Gaz. hebdom. 1886, Nr. 45.

[3]) Enquête sur une Épidémie de fièvre typhoïde qui a régné à Pierrefonds 1886. Revue d'hygiène, Tom. 9, pag. 116, und Archiv. de physiologie et pathol. 1887, pag. 217.

in den Monat August und September des Jahres 1886; am 13. October wurden die Bacillen des Typhus in einem Brunnenwasser gefunden. Brouardel nimmt an, es habe hier von den Abortgruben aus ein Fortschwemmen der Typhusbacillen durch 20 m Sandboden hindurch stattgefunden. Hueppe hingegen hält es für wahrscheinlicher, dass die Typhuskeime während der schon bestehenden Epidemie mit dem Tagewasser in den Brunnen geschwemmt seien, welcher Ansicht wir beistimmen.

Kurze Zeit darauf gelang es Brouardel und Chantemesse[1]), den Erreger des Typhus abermals, und zwar in dem Reservoir eines Hauses zu Clermont-Ferrand aufzufinden.

Sodann sind von Beumer[2]) in einem Brunnen in der Nähe von Greifswald Typhusbacillen gefunden.

Fünfmal hat Kowalski[3]) Typhusbacillen im Brunnenwasser der Pioniercaserne in Klosterneuburg nachweisen können.

Jäger[4]) entdeckte Typhusbacillen in dem Brunnen einer Caserne in Ulm.

Henrijean[5]) fand noch zehn Tage nach Auftreten der letzten Typhusfälle Bacillen im Trinkwasser, welche morphologisch und in ihrem Wachsthum auch auf Kartoffeln von den Typhusbacillen nicht zu unterscheiden waren.

Martinotti und Barbacci[6]) sahen in zwei Schulbrunnen, deren Wasser bis zu 1,3 bezw. 0,8 m unter der Erdoberfläche stand, den Typhusbacillen anscheinend gleiche Mikroorganismen.

Kamen konnte nach der von Parietti angegebenen Methode in dem Wasser eines Casernenbrunnens, in dessen Nähe explosionsartig eine Epidemie aufgetreten war, Typhusbacillen nachweisen.

Zwei dem Autor ganz fernstehende Forscher, Remy[7]) und Sugg, in Gand-Belgien haben später durch Vergleich mit 12 Typhusculturen der verschiedensten Herkunft und 33 typhusähnlichen Mikroorganismen die Identität der Kamen'schen Bacillen mit Typhusbacillen mit allen zur Zeit zu Gebote stehenden Mitteln erwiesen.

---

[1]) Enquête sur les causes de l'épidémie de fièvre typhoïde à Clermont-Ferrand. Revue d'hygiène, Tom. 9, pag. 368.

[2]) Zur Aetiologie des Abdominaltyphus. Deutsche medic. Wochenschrift 1887, Nr. 28.

[3]) Ueber bakteriologische Wasseruntersuchungen. Wiener klinische Wochenschrift 1888, Nr. 10, 11, 14, 15, 16.

[4]) Zeitschrift für Hygiene 1891, S. 197.

[5]) Annal. de micrographie 1889, p. 401.

[6]) Estr. di Giorn. d. R. Accad. d. Med. di Torino 1889, p. 15.

[7]) Recherches sur le bac. d'Eberth-Gaffky. Gand 1893.

Prof. v. Fodor[1]) berichtet, dass ihm im Jahre 1890 bei einer sehr starken Typhusepidemie unter vielen Hunderten von Untersuchungen fünfmal Typhusbacillen begegnet seien. Zur Sicherung der Diagnose wurden Culturen an Prof. Löffler gesandt, welcher sie ebenfalls als Typhusbacillen anerkannte. Als Ursache der Epidemie ergab sich, dass lecke Closets des Krankenhauses directe Zuflüsse in das Wasserversorgungsrohr der Stadt entsendet hatten.

Nach Schneider[2]) sind in Frankreich in den Jahren 1887, 1888 und 1889 von 194 Typhusepidemien 187 mit mangelhaftem Wasser in Zusammenhang gebracht worden; in 21 dieser Fälle war das Wasser durch Fäcalien verunreinigt und enthielt das *Bact. coli commune;* in 7 Fällen wurde der Typhusbacillus gefunden.

In einer allen Anforderungen gerechten Weise hat Schild[3]) in zwei Brunnen von Seehausen, in deren Nähe mehrere Typhusfälle vorgekommen waren, während die übrige Stadt frei blieb, Typhusbacillen nachgewiesen.

Diese Beispiele, welchen sich noch viele andere hinzufügen liessen, zeigen, dass in Trinkwässern Organismen nachgewiesen worden sind, welche von den Typhusbacillen nicht zu unterscheiden waren, nnd zum Theil wirklich als Typhusbacillen angesprochen werden müssen.

Diatroptoff[4]) hat Milzbrandsporen in dem Schlamme eines Brunnens gefunden.

Eiterkokken sind mehrfach aus Wasser herausgezüchtet, so der *Streptokokkus pyogenes* von Landmann aus einem Brunnenwasser, der *Staphylokokkus pyogenes* von Tils aus Freiburger Leitungswasser etc. Wenn man danach suchen wollte, so könnte man die Staphylokokken in sehr vielen offenen Wässern nachweisen, doch sind diese Organismen für die Aetiologie ziemlich belanglos.

Nachdem die Epidemiologie mit zwingender Nothwendigkeit auf das Wasser als einen der Infectionsvermittler hinzeigt, und nachdem das Mikroskop sowie die bakteriologische Untersuchungsmethode die Erreger von Krankheiten im Wasser nachgewiesen haben, darf man sich der Einsicht nicht mehr verschliessen, dass das Wasser Krankheiten vermitteln kann.

---

1) Deutsche medicinische Wochenschrift 1892, S. 744.

2) Revue d'hygiène 1890, p. 193.

3) Zeitschrift für Hygiene und Infectionskrankheiten **16**, 373.

4) Bactéries charbonneuses dans la vase du fond d'un puits. Annales de l'Institut Pasteur. 1893, p. 286.

VII.

Die Bakterien in ihrem Verhältniss zum Wasser.

Durchmustert man die Reihe der Organismen, welche im Wasser vorkommen und die menschliche Gesundheit zu schädigen vermögen, und forscht man weiter nach, welche Arten der Pflanzen oder Thiere sich am zahlreichsten im unreinen Wasser finden und durch ihre Anwesenheit die Unsauberkeit des Wassers andeuten, so stehen in erster Linie die Bakterien. Wenn also

1. unter den Bakterien Arten vorkommen, welche dem Menschen in sehr hohem Grade gefährlich sind, und
2. aus der grösseren oder geringeren Menge, in welcher auch an und für sich unschädliche Mikroorganismen im Wasser auftreten oder aus der Art derselben sich ein gewisser Anhalt für die Beurtheilung der Brauchbarkeit des Wassers gewinnen lässt,

so ist es nothwendig, dieser Kategorie von Organismen ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Eine Zeit lang glaubte man, in jedem Schluck Wasser seien Tausende kleiner Lebewesen und hielt dieselben für völlig unschädlich; dann änderte sich die Ansicht und man meinte, ein gutes Trinkwasser enthalte überhaupt keine Spaltpilze, ein Wasser aber, in welchem Spaltpilze sich vorfänden, sei zum Genuss unbrauchbar. Erst seit Anwendung der Färbetechnik, seit Benutzung des Mikroskopes mit Beleuchtungsapparat und homogener Immersion und vor Allem seit der Anwendung des von Koch angegebenen festen, durchsichtigen Nährbodens, welcher gestattet, die Keime getrennt zum Wachsen zu bringen und die entstandenen Colonien zu beobachten, vermag man die Zahl und Art der Mikroorganismen des Wassers sicherer zu beurtheilen.

Die beiden Verfahren, mikroskopische Untersuchung und Cultur, dürfen nicht von einander getrennt werden, sie ergänzen sich

gegenseitig. Die Cultur muss das Mikroskop unterstützen; denn in vielen Fällen sind die Unterschiede, welche die Einzelwesen zeigen, so gering, dass sich mit dem Mikroskop allein die Frage nach der Art des Spaltpilzes nicht entscheiden lässt. Ferner dürfte es unmöglich sein, bei auch nur mässigem Reichthum eines Wassers an Spaltpilzen alle in einem Cubikcentimeter enthaltenen Keime zu zählen. Das Culturverfahren hilft uns über diese Schwierigkeiten hinweg. Wir erhalten durch dasselbe nicht Einzelwesen, sondern Colonien, d. h. dicht zusammengedrängte Anhäufungen von Bakterien, welche, aus einem Keime hervorgegangen, die charakteristischen Eigenschaften des Wachsthums der Art deutlich zu Tage treten lassen; dadurch ferner, dass die im Wasser enthaltenen Keime einzeln in dem Nährsubstrate vertheilt werden und, durch die Gelatine an den Ort festgebannt, zu Colonien auswachsen, können wir durch Zählen der letzteren leicht ein Urtheil über den ursprünglichen Keimreichthum gewinnen.

Für sich allein aber reicht die Züchtung nicht aus. Auch das Wachsthum der einzelnen Arten zeigt häufig grosse Aehnlichkeiten. In solchen Fällen lässt uns das Mikroskop vielfach die Unterschiede in der Form, Bewegung u. s. w. der Einzelwesen und damit die Art der Spaltpilze erkennen. Noch einen anderen Vortheil, nämlich eine Art Controle über die Cultur, gewährt uns dieses Instrument. Bis jetzt kennt man noch keinen Nährboden, auf dem alle Spaltpilze gedeihen; bei der Cultur wird also eine Anzahl Mikroorganismen nicht zum Wachsen kommen. Es bedarf daher der Revision durch das Mikroskop, ob die in den Colonien enthaltenen Keime denen gleich sind, welche das gefärbte Präparat zeigt.

Die eine Methode ohne die andere sollte daher nicht in Anwendung gezogen werden.

VIII.

Die Menge der in verschiedenen Wässern gefundenen Bakterien.

Um die Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchung des Wassers, abgesehen von den pathogenen Mikroorganismen, bei der Beurtheilung seiner Beschaffenheit verwerthen zu können, ist es nothwendig, vorher zu wissen, wie viel entwickelungsfähige Mikroorganismen gewöhnlich oder häufig in den natürlichen Wässern vorkommen, ohne dass eine aussergewöhnliche Verunreinigung derselben anzunehmen ist.

Zuvor sei jedoch Aufschluss gegeben über den Gehalt des Schnees an Mikroorganismen.

Janowski[1]) untersuchte Schnee, welcher bereits einige Zeit am Boden gelegen hatte. Um die Bakterien zu vermeiden, welche nachträglich aus der Luft auf den Schnee gefallen sein konnten, nahm er die obersten Lagen des Schnees fort, füllte dann von den tieferen, also vor zufälligen Verunreinigungen geschützten Lagen in ein Probirgläschen und erwärmte.

Aus 1 ccm des frisch bereiteten Schmelzwassers wuchsen von einem Schnee

Probe	1 Tag alt mittlere Lufttemperatur — 6° C.	2 Tage alt mittlere Lufttemperatur — 6,5° C.	3 Tage alt mittlere Lufttemperatur — 1 ° C.	4 Tage alt mittlere Lufttemperatur — 11,6° C.
I.	2	18	228	145
II.	4	20	—	212

Bakterien zu Colonien aus.

[1]) Ueber den Bakteriengehalt des Schnees. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 2, Nr. 18.

Sogar in einer Höhe von 1800 bis 2000 m ist der Schnee, wenn er einige Zeit gelegen hat, nicht bakterienfrei.

Schmelck[1]) fand in dem Schmelzwasser aus dem Schnee des Jostedalgletschers in Norwegen, welcher eine Fläche von 1600 qkm einnimmt, in zwei Proben je zwei Bakterien und zwei Schimmelpilze pro Cubikcentimeter Wasser.

Ein Gletscherbach, 1600 m über dem Meere und 50 m unterhalb des Gletscherthores, enthielt in zwei Proben vier und sechs Mikroorganismen pro Cubikcentimeter. Die Temperatur des Bachwassers betrug 2° C.

Um in Erfahrung zu bringen, wie viel Keime im frisch gefallenen Schnee enthalten sind, stellte Janowski in der Umgebung von Kiew Untersuchungen an. Ein Cubikcentimeter Schmelzwasser lieferte

Probe	am 2. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 7,2° C. und einem Niederschlag von 0,1 mm	20. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 11,1° C. und einem Niederschlag von 1,1 mm	28. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 12,2° C. und einem Niederschlag von 0,9 mm	29. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 3,4° C. und einem Niederschlag von 1,7 mm
I.	34	203	140	134
II.	38	384	168	463

Bakterien. Die letzte Untersuchung wurde während eines Schneegestöbers vorgenommen.

Foutin[2]) untersuchte ein etwa wallnussgrosses Hagelkorn und fand, nachdem das Korn vorher in sterilisirter Kochsalzlösung abgespült war, im Cubikcentimeter seines Schmelzwassers 729 Bakterien, die neun verschiedenen Arten angehörten; Schimmel und Hefen waren anscheinend in dem Korn nicht enthalten.

Wenn selbst frisch gefallener Schnee und Hagel, sowie Schnee aus Regionen, die mit ewigem Eis bedeckt sind, nicht keimfrei ist, dann darf von vornherein angenommen werden, dass in den Wässern, welche Verunreinigungen zugängig sind, viele Bakterien gefunden werden. Indessen nehmen auch die grössten Mengen von Bakterien immer nur einen verhältnissmässig geringen Raum ein.

[1]) Eine Gletscherbakterie. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 1888, S. 545.

[2]) Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 1890, S. 372.

Fol und Dunant[1]) rechneten aus, dass erst 1000 Milliarden von Bakterien, deren jede etwa 0,001 mm Durchmesser habe (0,001 mm = 1 μ = 1 Mikron), genügen würden, einen Cubikcentimeter völlig auszufüllen. Diese hohe Zahl wird aber selbst in den bakterienreichsten Wässern nur zu einem minimalen Bruchtheil erreicht.

Am stärksten mit Bakterien angefüllt sind die Waschwässer. Miquel[2]) untersuchte in drei innerhalb der Stadt Paris in der Seine liegenden schwimmenden Waschanstalten (*bateaux-lavoirs*) die Wässer, welche zum Einweichen des Zeuges vor der Behandlung desselben mit Lauge gedient hatten, und fand in sechs Mischproben 25, 37½, 12, 32, 19 und 40 Millionen Bakterien im Cubikcentimeter. Zum Vergleich giebt er die nachstehenden, wegen ihres allgemeinen Interesses wichtigen Zahlen. Obschon Miquel für seine Versuche eine abweichende Methode benutzt hat, und seine Resultate sich daher mit den durch die Gelatineplattenmethode erzielten nicht vollständig decken, so gewähren sie doch unter sich ein gut vergleichbares Material. Miquel fand als Mittelzahlen aus einer grossen Reihe sehr sorgfältig angestellter Experimente, dass ein Cubikcentimeter

condensirter Wasserdunst (Montsouris)	1,4	Keime enthielt
Regenwasser (Montsouris, regnerische Zeit)	4,3	„ „
Wasser der Drainröhren der Rieselfelder von Gennevilliers	12	„ „
Regenwasser (Centrum der Stadt, regnerische Zeit)	19	„ „
Wasser der Vanne zu Montrouge . .	120	„ „
Wasser der Seine zu Choisy (oberhalb Paris)	300	„ „
Wasser der Seine zu Bercy (in der oberen Enceinte von Paris) . . .	1 200	„ „
Wasser der Seine zu St. Denis (nach Aufnahme des Canalwassers von Paris)	200 000	„ „
Canalwasser zu Clichy	6 000 000	„ „
Waschwasser der schwimmenden Waschanstalten	26 000 000	„ „

[1]) Effet d'un repos prolongé et filtrage par la porcelaine. Revue d'hygiène et police sanitaire 1885, T. III.

[2]) De la richesse en bactéries des eaux d'essangease. Revue d'hygiène Tom. 8, pag. 388.

Den Waschwässern zunächst stehen die Canalwässer, die Spüljauchen. Seite 547 sind einige Angaben gemacht über die Spüljauche des Druckrohres in Falkenberg, sowie über den Inhalt der Abzugsgräben der Rieselfelder bei Berlin.

Blasius[1]) fand in 1 ccm eines Braunschweiger Fabrikabwassers durchschnittlich 2 980 000 Bakterien. Wahl[2]) untersuchte die Abwässer der Stadt Essen; dieselben enthielten von 1 686 000 bis 5 248 000 Mikroorganismen im Cubikcentimeter. Das Londoner Canalwasser zählte nach Bischoff[3]) 7 500 000 entwickelungsfähige Keime im Cubikcentimeter. Miquel[4]) fand nach seiner Methode (s. Cap. XV. E. 3 u. 4) im Canalwasser von Paris 20 000 Spaltpilze im Cubikcentimeter, wohingegen Proust mittelst der Koch'schen Plattenmethode im Wasser der Seine unterhalb der Auslassmündungen des Sammelcanals 242 000 Mikroben im Cubikcentimeter nachzuweisen vermochte.

Wie viel Mikroorganismen das Flusswasser beherbergen kann, zeigte Koch[5]) für die Spree:

Ort der Entnahme:	Colonien:
Spree oberhalb Köpenick	82 000
oberhalb der Einmündung der Wuhle	210 000 115 000
200 Schritte unterhalb der Wuhle-Mündung	118 000
Stralauer Wasserwerk vor der Filtration	125 000
Spree in der Stadt oberhalb der Einmündung der Panke	940 000
unterhalb der Einmündung der Panke	1 800 000
Spree bei Bellevue,	
erste Untersuchung	1 640 000
zweite "	4 480 000
Spree bei Charlottenburg	10 180 000
Spree bei Spandau,	
erste Untersuchung	220 000
zweite "	5 000 000

---

[1]) Monatsheft für öffentliche Gesundheitspflege, Nr. 5 u. 6, 1885, Braunschweig. Das Röckner-Rothe'sche Reinigungsverfahren der Abwässer.

[2]) Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege. Bonn 1886, Heft I. Mittheilungen über bakteriologische Untersuchungen der Essener Abwässer.

[3]) Engineering. London 1885.

[4]) Annuaire de l'observatoire de Montsouris 1880, p. 497.

[5]) Bericht der Deputation für die Verwaltung der Canalisationswerke, Berlin 1883.

Allem Anschein nach hat sich seit jener Zeit durch Regulirung der Zuflüsse und des Flussbettes, Reinigung etc. der Keimgehalt des Spreewassers vermindert. Zwanzig von uns während der Monate December 1884 bis Mai 1885 angestellte Versuche ergaben, dass gegenüber der Entnahmestelle der städtischen Wasserwerke nur in wenigen Fällen mehr als 6000 Bakterien im Cubikcentimeter enthalten waren. Dr. Frank[1]) hat in einer umfassenden Arbeit Bericht erstattet über 22 chemische und bakteriologische Untersuchungen des Spreewassers, welche er innerhalb eines Jahres an je 15 verschiedenen Stellen von dem Eintritt der Spree in Berlin an, über Spandau hinaus, bis in die nächste Nähe Potsdams ausgeführt hat. Auf Seite 549 sind zwei Untersuchungen vollständig mitgetheilt. An dieser Stelle beschränken wir uns darauf, die Resultate der bakteriologischen Forschung anzuführen, und zwar nicht in Durchschnittswerthen, sondern in Einzeldaten.

Ausser der Frank'schen Arbeit liegen nur vier ähnliche, umfassende Untersuchungen über denselben Gegenstand vor, und zwar von Prausnitz, Schlatter, Stutzer-Knublauch, sowie von Fränkel-Dietrich.

Wir lassen diese Angaben in einer gewissen Ausführlichkeit folgen, weil sie vorzügliche Vergleichswerthe darstellen und weil sie die Verunreinigung von Wasserläufen verschiedener Art durch die Städte, sowie die Selbstreinigung der Wasserläufe nach der bakteriologischen Richtung hin klarlegen.

Zum besseren Verständniss der Frank'schen Arbeit haben wir die Entfernungen etc. nach der Kiesling'schen topographischen Karte von Berlin zusammengestellt.

Die Entnahmestelle 1. liegt in dem damals noch nicht vollständig canalisirten Bezirk des Radialsystemes XII. Die Spree empfing in dieser Gegend also einen Theil der Hausabwässer. Die Entnahmestellen 2, 3, 4, 5 befinden sich innerhalb der eigentlichen Stadt und haben vollständig canalisirte Bezirke neben sich. Die Moltke- und Moabiterbrücke liegen unterhalb Berlins, beide in noch nicht vollständig bebauter, bezw. nicht vollständig canalisirter Gegend; unterhalb der Moltkebrücke befindet sich ein sehr besuchter Liege- und Ladeplatz für die zahlreichen Flussfahrzeuge.

Die Entnahmestelle 8 und 9, Hafenplatz und Lichtensteinbrücke, sind in der Mitte und am unteren Ende des Landwehrcanals gelegen. Dieser Canal hat an seiner südlichen Seite zwei

[1]) Die Veränderungen des Spreewassers innerhalb und unterhalb Berlins in bakteriologischer und chemischer Hinsicht. Zeitschrift für Hygiene 3, 355.

noch nicht vollständig canalisirte Radialbezirke und nimmt den schmutzigen Wiesengraben auf. In den Landwehrcanal fliessen nicht mehr als 17,7 Proc. der Gesammtwassermasse der Spree, dennoch münden in ihn 43 der 85 Nothauslässe, welche das Berliner Canalsystem hat.

Die Ruhlebener Schleuse liegt im unteren Spreelauf, genau 1¼ Meile vom Mittelpunkte der Stadt entfernt. Auf dieser Strecke mündet der sog. schwarze Graben, welcher die Abwässer von Wilmersdorf und Schöneberg (20 000 Einwohner) in sich aufnimmt, und ein Arm des Berlin-Spandauer Canals, welcher sehr unreines Pankewasser mit sich führt.

Die Entnahmestelle Spandau liegt ½ Meile weiter abwärts und unterhalb des Zusammenflusses von Spree und Havel. Pichelsdorf ist wiederum ½ Meile von Spandau entfernt und liegt am Anfange eines 1,5 Meilen langen Havelsees, an dessen Grenze zwischen erstem und zweitem Drittel Gatow, zwischen zweitem und letztem Drittel Cladow und an dessen Ausgang Sacrow gelegen ist. Die Länge des Wasserlaufes von der Oberbaum- bis zur Moltkebrücke beträgt ¾ Meilen, von der Moltkebrücke bis zur Ruhlebener Schleuse 1,3, und von dort bis Sacrow 2,5 deutsche Meilen.

Die Breite des Havelsees schwankt zwischen 0,06 bis 0,25 Meilen, wenn man die 0,4 Meilen breite Ausbuchtung des Wannsees ausser Acht lässt. Die Menge des Wassers der Havel ist ungefähr der Hälfte des Wassers der Spree gleich; letztere führt im zehnjährigen Durchschnitt gegen 110 cbm pro Secunde. Ueber Strömungen, Tiefenverhältnisse des Seewassers, die Grösse des Wasserabflusses bei Sacrow etc. sind uns ausreichende Daten leider nicht zugänglich gewesen, obgleich es für die Beurtheilung der in Frage kommenden Verhältnisse von Wichtigkeit gewesen wäre, die Angaben nach dieser Richtung hin zu ergänzen.

Nr.	Entnahmestelle	Zahl der aus 1 ccm Wasser entwickelten Keime am:										
		7./4. 86	21./4. 86	5./5. 86	18./5. 86	2./6. 86	16./6. 86	30./6. 86	14./7. 86	27./7. 86	11./8. 86	25./8. 86
1.	Oberbaumbrücke	5 100	4 000	4 320	2 200	26 400	2 800	10 500	8 400	1 900	4 500	4 200
2.	Janowitzbrücke	6 200	7 200	3 000	11 800	24 900	6 300	8 200	18 800	13 200	19 000	9 300
3.	Friedrichsbrücke	11 700	7 500	5 800	5 800	7 000	5 700	8 800	11 500	130 000	27 000	15 400
4.	Ebertsbrücke	10 500	10 920	4 100	8 200	34 000	10 900	25 600	12 100	30 000	45 000	14 400
5.	Marschallbrücke	10 900	19 200	5 300	7 300	80 000	11 300	37 700	49 000	30 000	51 000	17 100
6.	Moltkebrücke	14 200	10 200	7 200	13 300	108 000	9 100	97 200	130 000	64 800	63 000	7 300
7.	Moabiter Brücke	24 700	9 500	5 400	11 200	63 000	16 500	36 400	98 000	72 000	90 000	52 300
8.	Hafenplatz	39 500	31 000	50 000	42 100	351 000	216 000	200 000	150 000	494 000	350 000	200 000
9.	Lichtensteinbrücke	46 100	92 700	32 100	63 700	1 392 000	165 000	38 700	121 000	320 000	90 000	42 500
10.	Ruhlebener Schleuse	—	45 500	97 400	255 000	1 250 000	136 800	140 000	610 000	182 000	200 000	90 000
11.	Spandau	—	—	38 200	370 000	50 000	123 500	230 000	848 400	130 000	190 000	70 000
12.	Pichelsdorf	—	52 500	40 500	250 000	893 800	192 000	7 200	470 000	65 000	110 000	23 500
13.	Gatow	243 000	64 000	54 900	104 000	117 600	486 000	290 000	52 800	400 000	144 000	200 000
14.	Cladow	24 600	30 200	2 900	62 800	verflüssigt	270 000	290 000	1 044 000	330 000	180 000	473 000
15.	Sacrow	3 200	2 400	1 700	21 200	13 400	3 100	4 000	8 300	4 000	—	2 000

Nr.	Entnahmestelle	Zahl der aus 1 ccm Wasser entwickelten Keime am:										
		8./9. 86	22./9. 86	6./10. 86	20./10. 86	3./11. 86	17./11. 86	1./12. 86	15./12. 86	5./1. 87	2./2. 87	2./3. 87
1.	Oberbaumbrücke	7 000	6 700	1 900	2 600	10 300	8 100	5 900	4 800	2 000	8 300	65 000
2.	Janowitzbrücke	21 800	15 000	5 300	6 700	11 100	7 800	4 000	13 600	9 800	7 500	63 000
3.	Friedrichsbrücke	65 000	40 000	75 000	25 900	22 800	15 300	21 000	12 000	9 200	3 900	61 600
4.	Ebertsbrücke	144 000	154 000	50 000	22 800	132 500	8 400	10 100	19 000	14 300	3 200	61 600
5.	Marschallbrücke	136 800	108 000	16 600	15 000	36 500	6 100	4 800	15 800	6 500	3 500	27 300
6.	Moltkebrücke	385 000	143 000	53 200	18 600	240 000	5 800	5 500	32 600	8 600	4 500	104 000
7.	Moabiter Brücke	96 000	154 000	78 500	45 000	51 000	41 400	6 200	42 700	12 800	6 800	105 000
8.	Hafenplatz	200 000	260 000	165 000	300 000	216 000	198 000	27 000	43 100	63 000	23 300	143 000
9.	Lichtensteinbrücke	540 000	356 400	162 000	224 600	—	35 100	19 600	41 100	38 800	24 400	100 800
10	Ruhlebener Schleuse	200 000	550 800	132 000	457 600	252 000	252 000	37 000	48 500	32 600	19 900	126 000
11.	Spandau	400 000	2 520 000	767 000	verflüssigt	48 800	167 200	39 300	50 200	33 700	21 800	170 100
12.	Pichelsdorf	120 000	435 000	204 000	300 000	525 000	90 200	6 300	18 000	30 700	19 600	119 700
13.	Gatow	200 000	246 400	24 000	9 000	13 800	9 000	29 000	15 500	12 200	18 200	176 000
14.	Cladow	650 000	112 000	9 500	8 400	24 700	6 300	23 900	8 900	10 600	219 Eiswasser geschöpft	96 000
15.	Sacrow	24 700	6 800	12 400	11 100	20 300	3 900	4 500	8 000	6 600	2 200	29 000

Die zweite Reihe von Untersuchungen über den Einfluss von Abwässern auf das Ansteigen des Bakteriengehaltes und das darauf folgende Niedergehen dieser Zahl stammt von Schlatter[1]). Die Limmat tritt mit einem Gehalt von 100 bis 200 Bakterien im Cubikcentimeter in die Stadt Zürich ein. Schon bei der Stadtmühle beträgt die Keimzahl 1000 bis 2000, ohne dass nennenswerthe Mengen von Schmutzwässern zuströmen. Durch die Aufnahme der Abwässer steigt die Bakterienzahl zuweilen bis über eine Million im Cubikcentimeter, um allmählich wieder zu sinken, bis sie bei Dietikon, zehn Kilometer von Zürich entfernt, meistens auf 2000 bis 5000 herabgegangen ist.

Versuch	Stadtmühle (vor den Einlässen)	Brücke linker	Brücke mittlerer	Brücke rechter	Hard-Mühle	Hard-Fähre	Hönger Brücke	Engstringen	Kloster Fährli
		Schmutzstreifen							
	m	m	m	m	m	m	m	m	m
		0	0	0	550	750	2500	4000	4600
XIII.	1250	20570	24230	16010	1290	1540	860	800	1980
XIV.	160	2810	17370	35950	340	440	150	250	—
XV.	1020	43980	136080	217700	18650	9840	7250	7500	3600
XVI.	1220	200900	236640	326550	28700	16160	14270	5700	1940
XVII.	1050	9430	10540	17610	2220	2640	4000	2540	5100
XVIII.	—	7400	8470	17900	3000	4380	1650	5560	3950

Bei den beiden letzten Versuchen war der Wasserstand sehr hoch, der Strom reissend. Schlatter folgert daher: „Das Selbstreinigungsgebiet hat sich demnach mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit vergrössert“.

Prausnitz untersuchte in den Jahren 1887 bis 1889 die Veränderungen, welche die Isar durch die Aufnahme der Abwässer Münchens erlitt. Von dem Canalnetz der Stadt von 205 000 m waren damals nur 80000 m ausgebaut. Sämmtlicher Inhalt derselben wurde durch verschiedene Auslässe direct in die Isar eingeführt. Ausserdem bestanden noch alte Schmutzwassercanäle, welche gleichfalls in die Isar einmündeten. Auch die Stadtbäche nehmen Hauswässer auf und führen sie der Isar zu.

[1]) Der Einfluss der Abwässer der Stadt Zürich auf den Bakteriengehalt der Limmat. Zeitschr. f. Hygiene und Inf. 9, 56.

Tabelle I.

Bakteriologische Untersuchungen von Isarwasser vom linken Ufer am 24. November 1887 bei trockenem Wetter.

Ort der Entnahme	Bakterien pro 1 ccm
Oberhalb Münchens	261
Hinter der Eisenbahnbrücke	799
Hinter der Fraunhofer Brücke	397
50 m vor Einmündung des Canals	1339
Canalwasser direct aus dem Ausfluss in die Isar	121861
150 m hinter dem Canal	33459
40 m vor dem Eisbach	3658
40 m hinter dem Eisbach	2692
Vor Föhring	2084
Aus dem Eisbach 20 m vor seinem Einlaufe in die Isar	2800

Tabelle II.

Entfernung v. München	Entnahme-stelle	17. 12. 1887	26. 3. 1888	14.6. 1888	5. 7. 1888	27. 10. 1888	1. 12. 1888	13. 1. 1889	27. 1. 1889	10. 2. 1889	24. 6. 1889	Durch-schnittlich Keime
	Oberhalb Münchens	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	305
1	Bogen-häuserbrücke	2050	27247	831	2356	11240	12610	10420	10830	13110	3149	9344
3,1	Hinter dem Eisbach	2521	35970	2887	2001	21120	27870	14850	17210	12655	—	15231
4,4	Oberföhring	1001	32248	3448	1433	25650	27730	—	—	—	3012	13503
7	Unterföhring	1205	32960	2086	3368	16710	19310	—	—	—	—	12607
10	Ziegelstadel	871	17508	2197	2430	12160	17420	—	—	—	—	8764
13	Ismanning	1187	—	—	—	—	19050	9396	8691	7230	—	9111
22	Ereting	—	—	—	—	—	—	4863	7765	—	1759	4796
33	Freising	—	—	—	—	—	—	3221	3221	—	693	2378

Anlässlich der Canalisation Kölns haben Stutzer und Knublauch[1]) den Bakteriengehalt des Rheines untersucht. Ihre abso-

[1]) Untersuchungen über den Bakteriengehalt des Rheinwassers oberhalb und unterhalb der Stadt Köln. Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege, Pettenkofer-Festschrift 1893, S. 95.

luten Zahlen dürften geringeren Werth beanspruchen, da die Proben erst sechs Stunden nach der Entnahme zur Untersuchung kamen, dahingegen sind ihre relativen Zahlen geeignet, ein gutes Bild über die Selbstreinigung des Rheines zu gewähren. Setzt man die oberhalb Kölns bei Marienburg gefundene Zahl von 4400 Bakterien gleich 100, so ergiebt sich folgendes Verhältniss:

Probeentnahme	Entfernung von Marienburg in Kilomet.	Stand		
		linkes Ufer	Mitte	rechtes Ufer
Marienburg, dicht oberhalb Kölns	0	100	100	100
Mülheim	8	1295	197	175
Stammheim-Niehl . .	11	615	162	136
Wiesdorf-Merkenich .	17	418	215	182
Rheindorf	19,5	315	198	1265*
Langel	22	354	214	283
Zons	34	186	174	251
Volmerswerth	47,5	122	125	143

* Einfluss der sehr verunreinigten Wupper.

Hiernach ist also, trotz des ungünstigen Einflusses der Wupper, welche ungefähr dieselbe Keimzahl wie die Abwässer Kölns liefert, in 47 km der frühere Gehalt an Bakterien wieder erreicht. Nimmt man den Einfluss der Wupper bei Rheindorf zum Ausgangspunkte der Betrachtung, so ist schon nach 28 km der Rhein der in ihn eingeführten Bakterien wieder entledigt worden. Die Schnelligkeit des Rheines bei Köln beträgt durchschnittlich 1 m in der Secunde.

Von C. Fränkel und Dietrich[1]) wurden während des Sommers aus der Mitte des Lahnflusses wöchentlich Proben geschöpft und chemisch und bakteriologisch untersucht.

Marburg liefert (mit 20000 Einw.) etwa 3000 cbm Canaljauche, die Lahn führt 4 cbm Wasser in der Secunde, d. h. 345000 cbm in einem Tage, oder die Canaljauche wird um mehr als das Hundertfache verdünnt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Flusses beläuft sich auf etwa 6 bis 7 m in der Minute, das Gefälle unter-

[1]) Die Ableitung der Abwässer Marburgs in die Lahn. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin und öffentl. Sanitätswesen, 3. Folge, 7, 2, 1894.

halb Marburgs ist ungefähr 1 : 1000. Die Proben wurden entnommen: I. oberhalb der Stadt, II. und III. dicht an der Einmündung grosser Siele (Weidenhäuser Brücke und Eselsbachgraben), IV. 1 km unterhalb und V. 7,5 km unterhalb der Stadt.

Entnahmestellen	Abdampfrückstand Gesammt	Glührückstand	Glühverlust	Ammoniak	Salpetrige Säure	Chlor	Kaliumpermanganat	Bakteriencolonien im ccm	Bemerkungen
	mg	mg	mg						
I	127,6	107,6	20,0	frei	frei	7,1	5,3	1200	3. Mai. Temp. 16°.
II	126,0	105,6	20,4	fast frei	„	7,8	5,9	14000	Wasser nahezu
III	123,0	101,5	21,5	„	„	8,5	5,3	4320	klar; wenig schwe-
IV	127,0	106,0	21,0	„	„	8,5	5,3	1575	bende Theile, völlig
V	124,0	103,0	21,0	„	„	8,5	5,9	2300	geruchlos.
I	144,0	120,0	24,0	fast frei	frei	9,2	7,9	4280	14. Juni. Tempera-
II	136,4	116,0	20,4	„	fast frei	9,9	8,2	4560	tur 14°. Sehr
III	139,0	115,0	24,0	sehr wenig	sehr wenig	10,6	8,5	11200	schwach getrübt; geruchlos.
IV	137,0	112,0	25,0	„	„	10,6	8,5	6500	
V	138,0	113,0	25,0	„	„	10,6	8,2	3220	
I	142,0	117,0	25,0	fast frei	frei	9,9	4,9	700	11. Juli. Tempera-
II	135,0	115,0	20,0	wenig	„	9,9	5,6	3200	tur 15°. Nahezu
III	145,0	123,0	22,0	sehr wenig	„	9,9	7,2	1400	klar; geruchlos.
IV	144,0	122,0	22,0	„	„	9,9	6,2	1400	
V	149,0	129,0	20,0	„	„	9,9	8,5	2400	
I	144,0	120,0	24,0	frei	frei	8,1	5,3	650	24. August. T. 19°.
II	136,4	116,0	20,4	wenig	„	9,9	8,3	17800	Nahezu klar; ge-
III	139,0	115,0	24,0	sehr wenig	„	9,9	7,7	22900	ruchlos.
IV	137,0	112,0	25,0	„	„	9,9	6,2	22850	
V	138,0	113,0	25,0	fast frei	„	9,9	8,0	1340	
I	148,0	134,0	14,0	fast frei	frei	8,5	5,7	1380	12. October. Temp.
II	149,0	136,0	13,0	„	„	8,8	4,8	7345	14°. Schwach ge-
III	152,0	134,0	18,0	wenig	„	8,5	5,7	10430	trübt; geruchlos.
IV	154,0	128,0	16,0	fast frei	„	8,5	5,1	4200	
V	148,0	136,0	12,0	„	„	8,5	4,4	1560	

Von Wichtigkeit sind die Resultate der Sächsischen Commission [1]), welche den Gehalt des Elbwassers bestimmte:

	15. April 1891			30. September 1891		
	Gesammt-trocken-rückstand	Ver-brauchter O, mg im Liter	Bakterien	Gesammt-trocken-rückstand	Ver-brauchter O, mg im Liter	Bakterien
	g	mg		g	mg	
Herrnskretschen	—	—	—	0,170	5,0	über 400 000 im Cubikcentimeter
Krippen . . .	0,118	4,97	38 000	0,165	4,92	
Schandau . . .	0,121	4,31	40 000	0,166	4,93	
Pirna	0,117	4,28	40 000	—	—	
Pillnitz	0,117	4,10	12 000	0,164	4,64	
Dresden:						
Saloppe	0,116	4,33	20 000	0,163	5,00	
Marienbrücke .	0,119	4,25	20 000	0,171	5,13	
Uebigau . . .	0,128	4,43	38 000	0,174	5,42	
Niederwartha .	0,114	4,13	10 000	0,168	5,50	

Bei der ersten Untersuchung war die Wassertemperatur + 6° C., der Wasserlauf 650 cbm in der Secunde. Die Menge des suspendirten Schlammes betrug pro Liter 0,13 ccm. Bei der zweiten Untersuchung wurde die Wassertemperatur mit 18° C. bestimmt, der Wasserlauf betrug nur 135 cbm in der Secunde.

In Dresden selbst wurden folgende Bestimmungen gemacht:

	15. Juni 1890			5. November 1891		
	Gesammt-rückstand	Ver-brauchter O, mg im Liter	Bakterien	Gesammt-rückstand	Ver-brauchter O, mg im Liter	Bakterien
	g	mg		g	mg	
Saloppe	0,144	6,1	55 000	0,183	6,5	3 000
Marienbrücke .	—	—	—	0,181	5,0	4 000
Uebigau . . .	0,140	5,2	76 000	0,185	5,9	10 000
Schleuse . .	0,140	7,0	—	—	—	—
Schusterhaus .	—	—	—	0,190	5,4	6 000
Niederwartha .	0,144	5,1	42 000	0,187	5,6	3 000

[1]) 23. Jahresb. über d. Medicinalwesen im Königreich Sachsen f. d. J. 1891.

Die Wassertemperatur betrug bei der ersten Untersuchung + 22°, bei der zweiten 0° C., der Secundenlauf des Wassers bei der ersten 220 cbm, bei der zweiten 105 cbm; letztere Zahl entspricht einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 1,2 Secundenmetern.

Frank[1]) fand am 7. October 1891 im Rhein bei Worms 1500, am 17. October 2700, bei Hattenheim am 16. Januar des folgenden Jahres 2500, am 2. Februar 20000 Keime im Cubikcentimeter; Moers hingegen fand im Rheinwasser bei Mülheim bei einer je einmaligen Untersuchung im April, Juni, Juli, August, October und November 1885 stets zwischen 17000 bis 23000 Bakterien.

Rosenberg[2]) untersuchte das Mainwasser sowohl oberhalb Würzburgs, wo also eine Verunreinigung durch die Stadt noch nicht hatte eintreten können, als auch 50 m unterhalb der Einmündung der Canäle.

Zahl der aus 1 ccm Wasser im Februar und März entwickelten Colonien:

oberhalb der Stadt	unterhalb der Stadt	oberhalb der Stadt	unterhalb der Stadt	oberhalb der Stadt	unterhalb der Stadt
520	15 500	680	22 000	640	35 000
355	2 950	680	15 000	950	11 500
680	16 000	740	17 000	800	18 500
780	6 600	830	13 500	525	17 000
640	6 400	2 050	9 500	385	16 200
720	18 000	610	7 100	750	15 000
565	17 200	910	23 000	830	19 000
1 020	14 000				

Nach dem Einfluss der Canäle war die Zahl der verflüssigenden Arten und der nicht verflüssigenden Bacillen gegenüber den Kokken um ein Bedeutendes gestiegen und ausserdem waren Schimmelpilze sowie Hefen in beträchtlicher Menge hinzugekommen.

Noch belangreicher sind die Angaben Lehmann's. Er untersuchte das Mainwasser an der Heidingsfelder Brücke 1 km unterhalb Heidingsfeld und 1,5 km oberhalb Würzburgs, ferner das Wasser aus dem grossen Canal oberhalb der neuen Brücke, und

[1]) Hygienische Rundschau, Nr. 10, 1893.

[2]) Rosenberg, Ueber die Bakterien des Mainwassers. Archiv für Hygiene 1886, S. 448.

[3]) Der Einfluss des Würzburger Canalwassers auf den Main. Festschrift zur Versammlung des Deutschen Vereins f. öffentliche Gesundheitspflege 1893.

110 m unterhalb dieses Einflusses (Neue Brücke), und zwar 4 m vom Ufer und in der Mitte des Stromes. Die Schnelligkeit in der Mitte betrug bei Niedrigwasser zwischen 0,22 m und 0,7 m in der Secunde, am Ufer höchstens 0,2 bis 0,3 m. Die Schnelligkeit in den Canälen ist mit 0,35 bis 0,8 m angegeben. In Folge des langsamen Abflusses bilden sich Schlammbänke im Flusse.

	Schwebende Bestand-theile	Abdampf-rückstand	Sauer-stoffver-brauch	Bakterien im ccm	Bemer-kungen
Heidingsfeld . . .	16	296	2,8	5 200	Frost, vorher viel Schnee, Treibeis. 18. Februar — 7,9° C.
Canal	106	500	20,2	548 000	
Neue Brücke, Ufer	20	298	2,9	27 000	
„ „ Mitte	17	302	2,8	16 000	
Heidingsfeld . . .	18	319	3,6	1 900	Sommer-wetter ohne Nieder-schläge. 28. Mai + 22° C.
Canal	117	636	21,3	671 000	
Neue Brücke, Ufer	19	349	4,0	19 800	
„ „ Mitte	16	345	3,8	4 600	

Bezüglich der Seine und des Wassers der Vanne sind folgende Durchschnittszahlen mehrerer Jahre von Interesse[1]).

Entnahmestelle	Entwickelte Keime pro Cubikcentimeter	Entnahmestelle	Entwickelte Keime pro Cubikcentimeter
Vanne-Reservoir . .	1 240	Marne bei St. Maur .	58 550
Vanne-Canal	2 565	Drain von St. Maur .	2 375
Dhuis-Reservoir . . .	2 900	Seine bei Ivry . . .	56 185
Dhuis-Canal	3 615	„ „ Austerlitz .	73 500
Ourcq bei Vilette . .	76 545	„ „ Chaillot . .	177 625

Die Newa führte nach Poehl innerhalb der Stadt Petersburg am 1. October 1883 312 bezw. 332 Keime, die kleine Newa 5772, der Fluss Wolkowo aber, welcher ebenso wie die Canäle durch Stadtabflusswässer verunreinigt wird, enthielt an demselben Tage 483 560, der Canal Fontanka 10 504 und 21 632 Bakterien im Cubikcentimeter.

Theobald Smith[2]) fand durchschnittlich im unfiltrirten Potomacwasser in Washington im Januar (2 Unters.) 3774 Bakterien,

[1]) Miquel, Note sur l'altération progressive de la Seine etc. Revue d'hygiène 1890, p. 838.

[2]) Quantitativ Variations in the Germ. life of Potomac water during the Year 1886. Medical News, April 9, 1887, p. 404.

Februar (5 U.) 2536, März (4 U.) 1210, April (4 U.) 1521, Mai (3 U.) 1064, Juni (2 U.) 348, Juli (2 U.) 255, August (1 U.) 254, September (2 U.) 178, October (3 U.) 75, November (1 U.) 116, December (2 U.) 967.

Die Rhone (Fol und Dunant) barg an der oberen Entnahmestelle des Genfer Wasserwerkes vom April bis Ende Mai in fünf Proben je 24, 43, 39, 25, 75 Bakterien, die Arve führte zwischen 63 und 125 Mikroorganismen im Cubikcentimeter Wasser.

In der Limmat wies Cramer in sieben Proben zwischen 30 und 548 Mikrophyten im Cubikcentimeter Wasser nach.

Em. Roth stellte die Menge der Mikroorganismen im Leitznitzbach am 25. August mit 24000 pro Cubikcentimeter fest, während das Wasser der fünf aus der Leitznitz gespeisten Leitungsbrunnen, wohin es durch hölzerne Röhren mit eingeschobenen Schlammkästen geführt wird, zu ungefähr derselben Zeit 1000 bis 6000 Bakterien im Cubikcentimeter enthielt.

Bischoff constatirte im Spätherbst 1885 in der Themse zwei Stunden nach Hochwasser an London bridge 45000 entwickelungsfähige Keime pro Cubikcentimeter. Das Wasser des River Lea aber führte an der Lea bridge 4200000 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter.

Weil es von Nutzen sein kann, als Vergleichsobject eine grössere Reihe von Zahlen zur Verfügung zu haben, so entnehmen wir die folgende Tabelle dem Bericht: „Ueber die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom 1. April 1886 bis März 1889 von Dr. Proskauer“ [1]), indem wir anführen, dass die Fortsetzung dieser Zahlenreihen — in etwas veränderter Anordnung, sich auf Seite 548 findet. Der Chlorgehalt, 2,0 bis 3,0 auf 100000 Theile bei dem Stralauer, 1,4 bis 1,7 bei dem Tegeler Werk, zeigt an, dass die Entnahmestellen 8 und 10 von der Stralauer Leitung, die Entnahmestellen 6, 7 und 9 von der Tegeler Leitung versorgt werden.

Hiermit correspondirt auch der hohe Keimgehalt am 15. März, wo eine Betriebsstörung in der Stralauer Anlage eingetreten war.

Zu gleicher Zeit wird durch die Spalten 2 und 4 in klarer Weise die Wirkung der Sandfiltration dargelegt.

---

[1]) Zeitschrift für Hygiene 9, 103.

Datum der Entnahme	I. Wasser von den Stralauer Werken		II. Wasser von den Tegeler Werken			III. Wasser aus der Stadt				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	unfiltrirtes Spreewasser (Schöpfstelle)	filtrirtes Spreewasser (Windkessel)	unfiltrirtes Seewasser (Schöpfstelle)	filtrirtes Seewasser (Windkessel)	Charlottenb. Hochbehälter (Sangekessel)	*W* Wilhelmstrasse Nr. 75	*SW* Friedr.-strasse Nr. 41/42	*SO* Schmidstrasse Nr. 16	*N* Friedr.-strasse Nr. 126	*C* Weinmeisterstrasse Nr. 15
1887										
3. October	29 700	28	18	17	36	37	28	45	34	10
15. „	8 460	18	62	4	2	5	9	22	30	7
1. November	12 000	120	14	4	8	6	4	32	2	42
15. „	4 340	180	90	29	14	3	6	11	6	40
1. December	10 340	42	38	39	24	6	171	142	38	—
15. „	11 000	130	43	3	29	8	53	78	8	14
1888										
3. Januar	4 500	168	58	14	49	13	18	72	81	42
17. „	4 300	14	112	8	112	4	18	22	9	19
1. Februar	8 500	68	30	32	48	54	14	28	39	28
15. „	11 000	48	8650	18	100	9	12	42	12	45
1. März	1 400	16	82	14	8	9	14	140	11	210
15. „	11 000	**3600**	120	8	140	12	20	**2250**	6	**5214**

Das Seewasser enthält eine geringere Menge Schizophyten als das Flusswasser. Wie die Verhältnisse für den Tegeler See liegen, dessen Proben dicht am Schöpfwerk, also hart am Ufer und wenige Centimeter unter der Oberfläche entnommen wurden, ist ausser in der vorstehenden Tabelle auch auf Seite 507 und 548 angegeben. Ausserdem sei erwähnt, dass in 60 Untersuchungen des Tegeler Seewassers in der Zeit vom 1. April 1889 bis 1. October 1891 nur dreimal über 1000, fünfmal zwischen 500 und 1000, zwölfmal zwischen 1000 und 500 und vierzigmal unter 100 Bakterien enthalten waren[1]). Bezüglich des Havelsees zwischen Spandau und Potsdam sind die Nrn. 12 bis 15 der Tabelle von Frank (Seite 549) zu beachten.

Der Züricher See weist nach ungefähr 50 Versuchen, welche Cramer[2]) im October, December 1884 und Januar 1885 anstellte, einen Durchschnittsgehalt von 168 Keimen pro Cubikcentimeter auf. In der Zeit vom 13. bis 24. Juni 1884 ergaben 42 Versuche nur 71 Bakterien als Mittelzahl. Bertschinger[3]) fand in den folgenden Jahren bei 4 m Tiefe 22 bis 622, bei 12 m Tiefe 39 bis 388, und bei 16 m, d. h. 1 m über dem Boden, 58 bis 634 Bakterien im Cubikcentimeter Wasser, während bei Küssnacht 80 m tief nur 30 gefunden wurden. Im October 1884 enthielt eine Wasserprobe aus dem Vierwaldstättersee 8, eine andere 51 entwickelungsfähige Mikrophyten pro Cubikcentimeter.

Der Genfer See barg während der Zeit vom 12. April bis 21. Mai in 10 Proben, welche meistens etwas entfernt vom Ufer geschöpft wurden, durchschnittlich 38 Bakterien pro Cubikcentimeter[4]).

Karlinski[5]) berichtet über den etwa 26 ha grossen Borkesee (Herzegowina), dass sich an der Oberfläche in der Nähe des Ufers etwa 16000, in der Mitte 3000 bis 4000 Bakterien fanden; während an der Oberfläche 4000 Bakterien vorhanden waren, die nur aus aëroben Mikroben bestanden, waren in 5 m Tiefe kaum 1000, darunter eine Art anaërober, in 10 m noch etwa 600, und in 15 m, dicht über dem Boden, nicht mehr als 200 bis 300, und zwar nur

---

[1]) Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene 14, 259.

[2]) Die Wasserversorgung von Zürich. Bericht der erweiterten Wassercommission an den Stadtrath von Zürich und Entgegnung der „erweiterten Wassercommission“ von Zürich auf die Angriffe des Herrn Prof. Dr. Klebs.

[3]) Untersuchungen über die Wirkung der Sandfilter des städtischen Wasserwerkes in Zürich. 1889, S. 14.

[4]) Fol et Dunant, Recherches sur le nombre des germes vivants que renferment quelques eaux de Genève. Genève 1884.

[5]) Centralblatt f. Bakteriologie 12, 223.

anaërobe Bakterien. Wurde der Boden berührt, so stieg die Zahl durch das Aufwirbeln des Schlammes auf 6000 an.

Russell[1]) fand in einer Entfernung von 4 bis 15 km vom Lande an der Oberfläche des Wassers im Golf von Neapel etwa 50 Bakterien im Cubikcentimeter. Die Untersuchung des Wassers bis zu 800 m Tiefe gab wechselnde Resultate, so dass der Autor erklärt, es lasse sich der Einfluss der Tiefe nicht sicher bestimmen. Die Zahlen schwanken zwischen 3 und 260. Dahingegen fand er im Schlamme am Meeresboden stets sehr viele Mikroben: in Tiefen von 80 bis 200 m etwa 200000, von 100 bis 200 m 70000, von 200 bis 1100 m gegen 20000. Mindestens 35 Proc. der Bakterien gehörten 3 im Schlamme, nicht aber im freien Wasser vorkommenden Bacillenarten an. Nach demselben Autor[2]) betrug die Bakterienzahl im Atlantischen Ocean bei Woods Hull, Mass., überall in den bis 20 m tiefen Wasserschichten bis zu 120 im Cubikcentimeter. Auch der Schlamm enthielt hier weniger Keime, als im Golf von Neapel, nämlich nur 17000. Dagegen war das Verhältniss der Schlammbakterien zu den Wasserbakterien beiderseits gleich.

Die bedeutendsten Untersuchungen über die Bakterien des Meeres sind von B. Fischer[3]) angestellt auf einer Reise von Kiel nach Westindien und bei der Plankton-Expedition im Jahre 1886 (Kiel—Südspitze von Grönland—Bermudas-Capverden—Ascension—Para—Azoren—Kiel). Fischer fand an der Meeresoberfläche mehr als drei Meilen vom Lande 7 mal 0, 49 mal 1 bis 25, 12 mal 26 bis 50, 8 mal 51 bis 100, 13 mal 101 bis 250, 7 mal 251 bis 500, 13 mal 500 bis 1000, 6 mal 1000 bis 5000, 4 mal 5000 bis 10000, 1 mal 18900 und 1 mal 28000 Bakterien. Die höchsten Zahlen wurden an den Grenzen der Meeresströmungen, besonders in den Bezirken der Stromkabbelungen gefunden; in den Breiten über 50° waren durchweg unter 100 Keime im Cubikcentimeter Meerwasser enthalten. In 200 m Tiefe fanden sich in 11 Versuchen von 3 bis 789 Bakterien, bei 400 m in 4 Versuchen von 46 bis 221, bei 800 bezw. 1100 m betrug die Keimzahl 12 und 8, in grösseren Tiefen war das Wasser keimfrei, ebenso wie der Bodenschlamm in 4 Proben bei Tiefen von 1500 bis 5250 m.

---

[1]) Zeitschrift f. Hygiene 11, 175.

[2]) The botanical Gazette 1893, 18, 383, 411, 439 ref. im Centralblatt f. Bakteriologie und Parasitenkunde 15, 558.

[3]) Die Bakterien des Meeres nach den Untersuchungen der Plankton-Expedition. 1894. Lipsius und Tischer. Kiel.

Es sei hier eine Beobachtung von Chasanow[1]) angeschlossen, welcher im Schlamme des Reservoirs der Dorpater Universitätsleitung 900 Bakterien pro Cubikcentimeter fand, während das zugeleitete Tiefbrunnenwasser nur 6 enthielt.

Sehr verschieden ist der Reichthum der Brunnen an lebensfähigen Mikroorganismen.

Brunnenzahl	Bakterienzahl
Roth-Belgard	
3	4 500 bis 5 000
6	7 800 „ 15 000
6	18 000 „ 35 000
1	130 000
De Blécourt-Groningen	
1	7
9	bis 100
18	100 bis 500
24	500 „ 1000
15	1000 „ 2000
8	2000 „ 3000
6	3000 „ 4000
2	4285 bez. 6790
Dr. Becker-Gotha	
2	0 bis 5
2	5 „ 10
4	10 „ 20
26	20 „ 100
6	100 „ 200
5	200 „ 300
4	300 „ 400
1	400 „ 500
2	500 „ 1000
1	unzählige

Brunnenzahl	Bakterienzahl
Dr. Egger-Mainz	
1	0
3	0 bis 5[2])
4	5 „ 10
10	10 „ 20
16	20 „ 100
9	100 „ 200
7	200 „ 300
2	300 „ 400
1	400 „ 500
4	500 „ 1000
3	1000 „ 2000
4	2000 (unzählige)
Maschek[3])-Leitmeritz	
1	10 bis 20
2	30 „ 50
1	100 „ 300
8	300 „ 500
15	500 „ 1000
21	1000 „ 2000
11	2000 „ 5000

Brunnenzahl	Bakterienzahl
Dr. Link-Stettin	
6	unter 100
21	100 bis 500
4	500 „ 1 000
8	1 000 „ 2 000
3	2 000 „ 3 000
2	3 000 „ 4 000
1	4 000 „ 5 000
1	11 000
1	18 000
Dr. Steinberg-Rastatt	
4	50 bis 100
3	100 „ 200
2	200 „ 400
1	8160
Bokorny-Kaiserslautern	
13	0
22	0 bis 10
11	11 „ 20
13	21 „ 100
7	101 „ 200
5	201 „ 500
2	501 „ 1000
5	über 1000

[1]) Dorpater Dissertationen 1892.

[2]) Finden sich auf einer Platte nur fünf oder sechs Colonien, welche alle oder fast alle an der Oberfläche liegen, so hat man dieselben als Verunreinigungen aufzufassen, welche bei der Anfertigung der Platten hinzugekommen sind.

[3]) Bakteriologische Untersuchungen der Leitmeritzer Trinkwässer. Jahresbericht der Oberrealschule Leitmeritz 1887. — Ausserdem ausführliche briefliche Angaben des Herrn Prof. Maschek.

In der vorstehenden Tabelle giebt die in der ersten Rubrik enthaltene Zahl die Anzahl der Brunnen, die in der zweiten Rubrik stehende die auf den Cubikcentimeter Brunnenwasser entfallende Bakterienzahl an; der erste Name ist der des Autors, der zweite derjenige der betreffenden Stadt.

Die Beobachtungen Bokorny's erhalten dadurch noch besonderen Werth, dass der ersten Untersuchung nach zehnstündigem Stehen des Wassers eine zweite Untersuchung folgte. Die meisten der Wässer, welche gleich nach der Entnahme gar keine Bakterien gezeigt hatten, erwiesen sich 10 Stunden später wiederum keimfrei.

Wir fanden das Wasser eines 14 m tiefen, neu angelegten grossen Kesselbrunnens zur Versorgung der Stadt Zerbst in zwei ein Jahr aus einander liegenden Untersuchungen völlig keimfrei, ebenso die Kesselbrunnen der neuen Wasserversorgung der Stadt Trier nach drei Wochen dauerndem Abpumpen.

B. Fischer[1]) stellte für Kiel fest, dass

51	Brunnen	bis zu	500		
34	„	zwischen	500	und	1 000
64	„	„	1 000	„	10 000
22	„	„	10 000	„	20 000
8	„	mehr als	30 000	entwickelungsfähige Keime	

im Cubikcentimeter enthielten.

Als weitere Beispiele, wie keimhaltig die Brunnen einer Stadt sein können, wenn sie — zum grösseren Theil wenigstens — in der bakterienhaltigen Bodenschicht stehen, mögen die Angaben von Wolochinsky und Heymann, Seegrön, Brasche, Zimmermann[2]) über Dorpat dienen. Es fanden sich:

15	Brunnen	mit	0	bis	100	Keimen	pro	Cubikcentimeter
37	„	„	100	„	1 000	„	„	„
43	„	„	1 000	„	10 000	„	„	„
42	„	„	10 000	„	100 000	„	„	„
5	„	„	100 000	„	797 000	„	„	„

Grandhomme[3]) unterzog sich der sehr mühsamen, aber dankenswerthen Arbeit, die sämmtlichen öffentlichen Brunnen der 21 Ortschaften des Kreises Höchst a. M. chemisch und bakteriologisch zu untersuchen.

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 13, 292.

[2]) Dorpater Dissertationen 1892.

[3]) Der Kreis Höchst a. M. in gesundheitlicher und gesundheitspolizeilicher Beziehung. Frankfurt a. M.

Unter 118 Pumpbrunnen enthielten:	Der Abfluss oder Verschluss war schlecht bei	Das Pumpenrohr bestand aus Holz bei
2 zwischen 30 bis 50 Bakterien	1	0
14 „ 50 „ 100 „	2	9
61 „ 100 „ 200 „	17	31
31 „ 200 „ 500 „	7	10
10 „ 500 „ 1000 „	4	6

Die Zahlen sind Mittelzahlen aus je zwei zu verschiedenen Jahreszeiten unternommenen Untersuchungen. Nur dreimal wurde die Zahl 1000, und zwar nur unerheblich überschritten.

Bei diesen Untersuchungen wurde auch den örtlichen Verhältnissen die nothwendige Aufmerksamkeit geschenkt und bei jedem Brunnen angegeben, aus welchem Material die Pumpe und der Pumpenstock besteht, wie der Verschluss und der Abfluss ist, ob die Umgebung schmutzig oder reinlich erscheint; endlich wurden auch die Tiefen der Brunnen und die Bodenschichten notirt.

Die Versuche Kowalsky's[1]) beanspruchen noch insofern ein besonderes Interesse, als dabei zum ersten Male versucht wurde, die accessorischen Bakterien durch Ausbrennen der Pumpenrohre mit Spiritus auszuschalten. Wiener-Neustadt birgt in seinem Geröllgrunde einen See Bergwassers, welcher seine Zuflüsse von den Ausläufern der steierischen Alpen empfängt. Das Culturverfahren ergab im Monat Juli aus durchschnittlich 10 Versuchen im Brunnen Nr. I im Mittel 33, in Nr. II 23, in Nr. III 27, im Monat August aus 30 Versuchen im Brunnen A. 19, Brunnen B. 18 Bakterien pro Cubikcentimeter. Nach Desinfection der Pumpe hingegen lieferte der Brunnen A. als Mittel aus je 10 Versuchen nur noch je 5, B. je 3 Colonien pro Cubikcentimeter. Eine später unter den gleichen Bedingungen angestellte Versuchsreihe liess bei 50 Proben des Brunnens A. durchschnittlich nur 1,1 Colonie zum Wachsen kommen.

Ueber den Gehalt der Tiefbrunnen an Mikroorganismen macht unter Anderen Frankland[2]) Angaben; er führt bezüglich eines von ihm untersuchten Brunnens die Zahl 182 pro Cubikcentimeter an und berichtet über die Tiefbrunnen von Kent, dass in ihrem Wasser zwischen 6 und 26 Bakterien gefunden wurden.

Egger[3]) fand in einem artesischen Brunnen von Mainz nur 4 Keime pro Cubikcentimeter.

---

[1]) Referat über die Wiener-Neustädter Tiefquellenleitung, erstattet von den Doctoren Krauss, Kowalsky, Schlöser.

[2]) Chemical News, Nr. 1338 und 1339. 1885.

[3]) Sammelforschung; Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt, 1, 546.

Hueppe (l. c. S. 24) erwähnt den Tiefbrunnen des Wiesbadener Schlachthauses mit 4 Bakterien pro Cubikcentimeter. Breunig untersuchte die artesischen Brunnen der Gasanstalt in der Stadt Kiel und fand zwischen 6 und 30 Keime pro Cubikcentimeter[1].

Nach B. Fischer[2]) enthielten von 11 artesischen Brunnen Kiels einer 2000, einer 350 Keime, die übrigen dagegen nur 1, 14, 7, 82, 90, 33, 10 bezw. 9.

Während die Flachbrunnen Dorpats eher Pfützen als Brunnen darstellen, führen die dazwischen gelagerten artesischen Brunnen ein keimfreies Wasser. Es wurden in den auf Körber's Veranlassung gemachten Beobachtungen gefunden 0, 2, 7, 33, 72 in je 1 Cubikcentimeter eines Brunnenwassers, in je einem anderen Wasser 1, 1, 8, 34 und 15 Bakterien.

Da die artesischen Brunnen meistens in erheblichere Tiefen gehen und Röhrenbrunnen sind, so hat der geringe Bakteriengehalt nichts Auffallendes. Ueber einen sehr tiefen bakterienhaltenden Brunnen siehe S. 524.

Die Quellen führen ebenfalls sehr wenig Bakterien.

Fol und Dunant fanden in der Quelle des Batiolettes 57, in der Dorfquelle von Thoiry 47 Mikrophyten pro Cubikcentimeter.

Das Wiener Hochquellenwasser birgt beim Eintritt der Rohrleitung in die Stadt, also nach seiner Magazinirung, zwischen 0 und 180 Keime (Kowalsky und von Frisch).

Cramer fand in 7 Quellen in der Nähe von Zürich 9, 17, 17, 31, 36, 182, 3425, wir in Rudolstadt 15, 25 und 45 Bakterien im Cubikcentimeter.

In 10 Versuchen von Malapert-Neufville enthielt das in dem Stollen der Wiesbadener Wasserleitung hervortretende Wasser zwischen 0 bis 4 Bakterien, während an der Oberfläche des Sammelbehälters 5, in der Tiefe 15, in den Leitungsröhren der Stadt zwischen 13 und 66 Mikroben vorhanden waren.

Frommelt[3]) konnte in dem Leitungswasser der Stadt Altenburg, welches tief gefassten Quellen, bezw. in den Sandstein getriebenen Stollen entstammt, nur 28, 35 und 25 Bakterien pro Cubikcentimeter nachweisen.

Grandhomme fand das Wasser der kohlensäurereichen Quelle Warmbrunn in Soden in mehreren Proben keimfrei.

---

[1]) Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Kiel im August und September 1887. Kiel 1888.

[2]) Zeitschr. f. Hygiene **13**, 292.

[3]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, **1**, 546. Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutzwässer.

Im Kreise Höchst finden sich nach Angabe desselben Forschers 24 laufende Brunnen, welche ihr Wasser in Thon-, Eisen- oder Holzröhren zugeführt erhalten. Von diesen enthielten 1 unter 50, 13 zwischen 100 und 200 und 10 von 100 bis 200 Bakterien. Ueber die Länge der Leitung fehlen Angaben, das Material derselben hatte keinen erweislichen Einfluss.

Dr. Libbertz[1]) constatirte in mehreren Proben des Wassers der Vogelsberger Quellwasserleitung zu Frankfurt a. M., welche an verschiedenen Tagen des Monats Mai entnommen waren, das völlige Fehlen von Mikroorganismen, während er in drei anderen Proben, welche gesammelt waren, nachdem es einige Tage im August stark geregnet hatte, 60, 45 und 50 Colonien pro Cubikcentimeter nachwies.

Freimuth[1]) untersuchte zu vier verschiedenen Malen das Danziger Leitungswasser (Prangenauer Quellen), nachdem er den Auslasshahn hatte abscheuern und das Wasser längere Zeit hatte fliessen lassen. In drei Fällen wuchsen keine, in einem Falle zwei Colonien pro Cubikcentimeter.

Dr. Buchner[1]) berichtet über die Brunnthaler Quelle, dass er aus Wasser von drei Ausflüssen im Garten von Brunnthal 4, 35 und 9 Colonien pro Cubikcentimeter erhielt, während das Wasser aus den beiden Brunnen der Giesinger Quellen 0 und 5 Colonien pro Cubikcentimeter aufwies.

Die Quelle, welche Whylen mit Wasser versorgt, entströmt einer in den Fels gehauenen Grotte. Schottelius nimmt an, dass die 63 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter mit dem Sickerwasser von dem oberhalb liegenden Weinberg durch Spalten und Risse in die Quelle gelangen.

Die vier Quellen, welche Innsbruck[2]) mit Wasser versorgen, enthalten 7 bis 9 Bakterien im Cubikcentimeter.

Wir selbst[3]) fanden in 11 Quellwasserproben aus dem 80 m tief unter die Stadt Luxemburg getriebenen Stollen 0 bis 8 Bakterien.

Die Schlossbergleitung der Stadt Freiburg i. B. führt nur Grundwasser, kein durchgesickertes Flusswasser. In 47 während eines Jahres ausgeführten Untersuchungen fanden sich je einmal 194, 87 und 57 Bakterien, 14mal lag die Zahl zwischen 10 und 18, in allen übrigen Untersuchungen waren weniger als 10 Bakterien vorhanden.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, 1, 546. Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutzwässer.

[2]) Karlinsky, Archiv f. Hygiene 9, 114.

[3]) Acten des hygienischen Institutes zu Jena. 1893.

Die Grundwasserleitungen Pfaffenborn[1]) und Adamsthal bei Wiesbaden ergaben in 13 Untersuchungen 7mal unter 100, 4mal zwischen 100 und 200 und 3mal über 200 Bakterien.

In Leitmeritz treten innerhalb der Stadt drei Quellen zu Tage, von denen die eine, welche 200 Hectoliter in 24 Stunden liefert, durchschnittlich über 1000 Keime im Cubikcentimeter enthält. Nach Mittheilungen von Maschek leidet diese Felsenquelle durch darüber liegende Düngerhaufen. Die zweite Quelle, mit einem Tagesquantum von 160 Hectolitern, enthält durchschnittlich zwischen 2000 bis 3000 Keime. Die dritte Quelle, mit 120 Hectolitern Tagesleitung, führt in jedem Cubikcentimeter gegen 700 auf Gelatine auswachsende Bakterien. Die Sommer- und Wintertemperaturen dieser Quellen schwanken um 3,7°, 3,4° und 3,7°; die höchste gemessene Temperatur war 11,9° C.

Von vier Quellen ausserhalb Leitmeritz enthalten zwei zwischen 2 und 6, eine zwischen 7 und 13, eine zwischen 15 und 27 wachsthumsfähige Keime, die Jahrestemperatur, durchschnittlich 9°, schwankt nur um 0,3°, 0,2°, 0,4° und 0,8°.

Einige weitere Daten sind S. 529 und 530 angegeben.

Ueber den Gehalt einiger Mineralquellen an Bakterien macht Malapert-Neufville[2]) einige Mittheilungen, wobei erwähnt sei, dass die Quellen Salpeterigsäure, Ammoniak und organische Substanzen entweder gar nicht oder nur in Spuren enthielten.

Das Wasser der Quelle von Schlangenbad führte 2, 51, 5, 0, der Stollenquelle 2000, der Marienquelle sehr viele (letztere beiden Quellen sind durch fremdes zugeleitetes Wasser verunreinigt), der Mineralquellen zu Schwalbach 28, 118, 16, der Mineralquellen zu Soden 7, 12, 20, 13, 16, der Mineralquellen zu Weilbach 16, 25 Bakterien im Cubikcentimeter.

Aus den vorstehenden Angaben dürfen wir folgern, dass, abgesehen von den Wasch-, Spül- und Abwässern von Fabriken und Städten, das Flusswasser die meisten Bakterien führt.

Die Zahl derselben schwankt indessen sehr erheblich. Diejenigen Flüsse, welche in volkreicher Ebene liegen, an deren Ufern sich Fabrik an Fabrik, Dorf an Dorf, Stadt an Stadt reiht, und welche direct oder indirect die Abfallstoffe der Bevölkerung in sich aufnehmen, enthalten bei Weitem die meisten Mikroorganismen.

---

[1]) Frank, Wiesbadener Quellwasser 1886 bis 1891. Jahrbücher des Nassauischen Vereins f. Naturkunde, Jahrgang 15.

[2]) Bakteriolog. Untersuchungen der wichtigsten Quellen der städtischen Wasserleitung zu Wiesbaden, sowie einer Anzahl Mineralquellen. Zeitschr. f. analyt. Chemie von Fresenius, Heft I, 1886.

Diejenigen Wasserläufe jedoch, welche sich in wenig bebauter, wenig bewohnter Gegend finden, führen weniger Keime. Die Wässer des Rheins, der Oder, der Spree, der Seine, der Themse haben für gewöhnlich einen Bakteriengehalt von mehreren Tausenden im Cubikcentimeter. Die Limmat, die Arve, die Rhone, ja schon Saale und Main enthalten viel weniger Mikroben; nicht häufig wird dabei die Zahl von 500 überschritten. Ausser durch die später zu berücksichtigenden, die Erhaltung und Vermehrung der Organismen betreffenden Umstände wird der Bakteriengehalt erheblich durch das Verhältniss der zugeführten Schmutzstoffe zur Wassermasse beeinflusst. Am ungünstigsten ist es natürlicherweise, wenn grosse Schmutzmengen, z. B. durch Stadtcanäle oder durch Oberflächenwässer in Folge starker Regengüsse, in relativ kleine Wasserläufe hineingebracht werden. Die Einschaltung von grossen Wassermassen, also von Seen, in den Flusslauf wirkt klärend auf den Gehalt an Mikroben, wie sich besonders aus den Zahlen der Frank'schen Tabelle ergiebt.

Aehnlich wie bei den Flüssen liegen die Verhältnisse bei den Seen. Aus den zur Zeit vorliegenden Beobachtungen darf man folgern, dass die Lage von erheblichem Belang ist. Die Gebirgsseen enthalten wenig Bakterien, der Züricher See z. B. von 8 bis zu 160 im Durchschnitt, indessen der Tegeler See, in der Ebene gelegen, mit der Havel in breiter Berührung, als niedrigstes Monatsmittel 127, als höchstes 890 Bakterien im Cubikcentimeter während des Jahres 1885/86 ergab. Der Erwähnung werth ist die Thatsache, dass das Ufer eines Sees und eines Flusses, bei diesem jedoch nicht so ausgesprochen, keimreicher ist als die Mitte. Ausser Karlinsky haben Fol und Dunant hierüber Vergleiche angestellt; am Ufer des Genfer Sees wurden 150 000, in der Mitte aber nur 35 Bakterien im Cubikcentimeter Wasser gefunden.

Das bessere, concentrirtere Nährmaterial, der Schutz, welchen abgestorbene Pflanzentheile, Steine etc. den Mikroorganismen gewähren, und hauptsächlich das Aufrühren der am Boden gelagerten Bakterien durch alle die Momente, welche das Wasser bis zu einer gewissen Tiefe bewegen, sind der Grund für diese Erscheinung.

Arm an Bakterien sind im Allgemeinen die Quellwässer. Eine nicht unbeträchtliche Anzahl derselben ergab bei der Untersuchung Keimfreiheit. Gewöhnlich jedoch findet sich eine beschränkte Zahl von Keimen; die Zahl 50 pro Cubikcentimeter wird selten überschritten. Hier und da jedoch begegnet man Quellen, welche viele Mikroorganismen, ja bis zu 3000 im Cubikcentimeter enthalten.

Wie wir später sehen werden, ist das Quellwasser principiell (*sit venia verbo*) keimfrei. Die gefundenen Bakterien sind wahrscheinlich immer als zufällige Verunreinigung aufzufassen. Dieselben können von schlechter Fassung der Quelle oder längerem Stagniren in der Brunnenstube herrühren, oder aus den oberflächlichen Erdschichten stammen, welche die Quellen mehr oder minder weit vor ihrem Austritt aus dem Erdinnern durchfliessen, oder sie können sich durch Spalten und Risse im Gestein dem Quellwasser beimischen u. s. f.

Auffällige Beispiele für die Verunreinigung von Gebirgsquellen führt Cramer in seiner schon oft citirten Arbeit an; für Verunreinigungen aus der nächsten Umgebung der Quellen sprechen die Beobachtungen von Maschek und Schottelius.

Sehr schwankend ist der Keimgehalt der Brunnen; es wurden bei den Untersuchungen derselben sowohl gar keine, als auch unzählige Keime gefunden. Durchmustert man die auf vorstehenden Blättern angegebenen und die im Capitel XI aufgeführten Zahlen, so stehen oft unvermittelt die niedrigsten Befunde den höchsten gegenüber; gleichwohl lassen sich zuweilen gewisse Beziehungen zwischen dem Bakteriengehalt der Brunnen und den örtlichen Verhältnissen nicht verkennen. An einzelnen Orten finden sich constant wenig Keime, an anderen ebenso constant viele, und an wieder anderen Orten ist der Gehalt an Mikroorganismen ein schwankender. Auffallend viel Bakterien sind z. B. in den 16 Brunnen von Belgard enthalten, keiner derselben hat unter 4500; Belgard zunächst steht Leitmeritz, von 59 Brunnen enthalten nur drei unter 100, dahingegen 32 über 1000.

Auffallend wenig Bakterien wurden in den Brunnen von Gotha gefunden, von 53 Brunnen enthielten 34 zwischen 0 und 100 Bakterien und nur einer über 1000.

Auch Rastatt, Mainz und Kaiserslautern hatten relativ viele bakterienarme Brunnenwässer.

Der Kreis Höchst hat unter 118 Brunnen 16 mit weniger als 100 und keinen mit mehr als 1000 Mikroorganismen.

Worin diese örtlichen Differenzen begründet sind, lässt sich nicht sagen.

An anderen Orten, z. B. in Dorpat und Kiel, war die Befundzahl sehr ungleichartig, in einigen Brunnen fanden sich sehr grosse, in anderen geringe Mengen von Keimen; auch hierfür ist die Ursache in den meisten Fällen unklar.

Die Bakterienvegetation in den Brunnen ist von so vielen Factoren abhängig (siehe die folgenden Capitel), dass man gar

nicht sagen kann, wie viel Bakterien in einem „guten oder schlechten" Brunnenwasser enthalten sein dürfen, bezw. enthalten sein können.

Eine Grenzzahl, über welche hinaus ein Brunnenwasser als minderwerthig, unter welcher es als noch brauchbar angesehen werden kann, existirt nicht, kann auch nicht existiren; ja, es lässt sich nicht einmal eine brauchbare Vergleichszahl aufstellen, d. h. eine Zahl, welche den mittleren Keimgehalt guter, notorisch schon lange ohne gesundheitliche Schädigung genossener Brunnenwässer angiebt und zugleich hygienischen Werth besitzt, denn eine hohe Bakterienzahl in einem Brunnen beweist noch nicht eine gesundheitlich bedenkliche Verunreinigung, während andererseits selbst fast keimfreie Brunnenwässer die Gesundheit zu schädigen vermögen, sofern nur pathogene Bakterien in dem Wasser bereits enthalten sind oder bei ungenügender bezw. mangelnder Filtration hineingelangen können.

Die Tiefbrunnen, vielfach in Gestalt der Rohrbrunnen, führen mit wenigen Ausnahmen ein an sich keimfreies Grundwasser, ausserdem sind sie durch ihre Construction und ihre Tiefe meistens vor eindringenden Bakterien geschützt. Die vom Gestänge der Pumpe oder von den Brunnenwandungen aus in das Wasser gelangenden Mikroben dürften die Zahl 50 im Cubikcentimeter nicht überschreiten.

IX.

Die Herkunft der Mikroorganismen im Wasser.

Den offenen Wässern, Seen, Flüssen, Teichen und offenen Brunnen, können in der mannigfaltigsten Weise Organismen zugeführt werden. Die oberen Bodenschichten sind sehr bakterienreich. Bespült das Wasser die Ufer, so werden mit den Erdpartikelchen ungezählte Mengen von Spaltpilzen in das Wasser gelangen. Noch grössere Massen werden durch das Tagewasser zugeführt. Wenn der Regen auf die Erde fällt und das Wasser, welches nicht versickert, als Schmutzwasser dem nächsten Fluss, Bach, Teich oder See sich zuwälzt, so bringt es viele Tausende, ja Millionen von Mikroorganismen im Cubikcentimeter aus den obersten Schichten der Erde mit.

Ueber die Mengen von Bakterien, welche den offenen Wässern durch die Abwässer der menschlichen Industrie und Oekonomie übergeben werden, macht Miquel eine Angabe; er hat ausgerechnet, dass die täglichen Abwässer von 100 schwimmenden Waschanstalten genügen, um 10 Milliarden Cubikmeter keimfreien Wassers auf einen Gehalt von 5000 Bakterien pro Cubikcentimeter zu bringen, den mittleren Gehalt der Seine an Mikroorganismen. In dem Departement der Seine befinden sich 60 solcher Waschanstalten. Die Grösse der Verschmutzung des Flusswassers der französischen Hauptstadt durch diese eine Industrie ergiebt sich danach von selbst.

Der hohe Gehalt der Canalwässer an Bakterien ist bekannt, es werden bei Aufnahme dieser Wässer ungeheure Massen von Mikroorganismen in die Flüsse eingeführt.

Gegen die Anzahl von Keimen, welche auf den eben angedeuteten Wegen den offenen Wässern zugetragen werden, sind die Mengen, welche aus der Atmosphäre hineinfallen oder durch Zufälligkeiten hineingelangen, verschwindend klein.

Die Uebertragung der Mikroorganismen in offene oder schlecht bedeckte, schlecht gemauerte Brunnen findet in analoger Weise statt wie bei den Flüssen und Seen; den Brunnen kann durch Regen und Abwässer eine grosse Zahl von Bakterien zugeführt werden. Das Schmutzwasser fliesst entweder von oben her direct durch die Spalten und Löcher einer mangelhaften Eindeckung in den Brunnen oder es dringt in kleinen Rinnsalen von der Oberfläche her durch die Erde und von da durch offene Fugen der Brunnenwand in den Brunnenkessel. Dicht an den Brunnen, wo das Ausgusswasser aufschlägt, bilden sich derartige Rinnen am häufigsten, sie sind um so gefährlicher, als gerade an diesem Orte auch das Waschwasser ausgegossen zu werden pflegt, welches immer sehr bakterienreich ist und nicht gerade selten Krankheitserreger enthält.

Diese Verunreinigungen fallen fort bei denjenigen Wässern, welche nicht in directer Verbindung mit der Erdoberfläche stehen, d. h. also bei Quellen und gut geschlossenen, bis unten hin wasserdichten Brunnen.

Wie aber ist das Vorkommen von Mikroorganismen in diesen Wässern zu erklären? Wie kommt es, dass in dem einen Falle derartiges Brunnen- oder Quellwasser keimfrei ist und in einem anderen Falle nicht?

Die Brunnen und Quellen werden von dem in der Erde befindlichen Wasser gespeist; sie sind Sammel- bezw. Abflussstätten für das Wasser im Boden. Kämen die Spaltpilze in den Schichten des Bodens in grösserer Menge vor, in welchen das Wasser steht oder fliesst, so müssten sie sich im Grund- und Quellwasser ebenfalls in erheblicher Zahl finden.

Nun wissen wir aus den Arbeiten R. Koch's[1]), dass die obersten Bodenschichten zwar ausserordentlich reich an Bakterien sind, dass aber der Reichthum an Mikroorganismen im Erdboden nach der Tiefe zu sehr schnell abnimmt und dass kaum einen bis zwei Meter unter der Oberfläche der nicht umgewühlte Boden fast frei von Bakterien ist. Selbst mitten in Berlin enthielt eine in 1 m Tiefe entnommene Erdprobe keine Bacillen, sondern nur ganz vereinzelt kleine Mikrokokken. In diesem Falle stammte die Erde von einem Neubau, welcher unmittelbar neben der schmutzigen Panke aufgeführt wurde. Eine andere Erdprobe, welche aus 2 m Tiefe im Niveau des Pankewassers und nur 2 m davon entfernt entnommen war, zeigte sich ebenfalls ausserordentlich arm an Mikroorganismen.

---

[1]) Mittheilungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1, 35.

R. Koch betont, dass die zuletzt erwähnte Schlussfolgerung sich bislang auf nur wenige Untersuchungen stütze, hält es nach diesen jedoch für unwahrscheinlich, dass in den tieferen Bodenschichten häufig Mikroorganismen in grösserer Anzahl existiren.

In ähnlicher Weise hatte sich bereits Pasteur[1]) ausgesprochen, indem er sagte:

„Les eaux prises aux sources mêmes qui sortent de l'intérieur de la terre, que ni les poussières de l'atmosphère ou de la surface du sol, ni les eaux circulant à découvert, n'ont encore souillées, ne renferment pas de trace de germes de bactéries."

Aufgegrabener oder umgewühlter und verunreinigter Boden kann jedoch anscheinend viel Bakterien enthalten. Beumer[2]) fand in dem Boden des Greifswalder Krankenhausterrains, welches theilweise aufgeschüttet ist, theilweise früher als Kirchhof gedient hat und welches in der Tiefe durch sogenannte Stadtlauge verunreinigtes Wasser führt, noch bei 6 m Tiefe von 200 000 bis zu 6 Millionen Bakterien. Zwischen den Gräbern eines Friedhofes fand der Autor in 2 m Tiefe bis zu 400 000 Keime.

Ob diese in eine sehr frühe Periode der Bodenuntersuchungen fallenden Versuche ganz correcte Zahlen bringen, darf zweifelhaft erscheinen.

Zu anderen mit den Annahmen Koch's übereinstimmenden Resultaten gelangte C. Fränkel[3]). Um das bereits gebrachte Zahlenmaterial nicht zu sehr zu vermehren, lassen wir ungeachtet der Wichtigkeit des Gegenstandes nur wenige Angaben Fränkel's folgen; wir können das um so eher, weil die übrigen Befunde des Autors mit den von uns und anderen vorgelegten übereinstimmen.

Auf dem Terrain des Pfingstberges bei Potsdam und des Grunewaldes bei Berlin, wo der Boden aus diluvialem Sand besteht, welcher nur bis zu $^3/_4$ m Tiefe humöse Beimischungen enthält und niemals mit Baulichkeiten besetzt oder sonst erheblich verändert war, ergaben sich folgende Resultate:

---

[1]) Pasteur et Joubert, Comptes rendus, Tome 84, 1877. Sur les germes des bactéries en suspension dans l'atmosphère et dans les eaux.

[2]) Deutsche med. Wochenschr. Nr. 27, 1886. Zur Bakteriologie des Bodens.

[3]) Untersuchungen über das Vorkommen von Mikroorganismen in verschiedenen Bodenschichten. Zeitschrift für Hygiene 2, 521.

24. April 1886 Pfingstberg Tiefe in Metern	Menge der in 1 ccm Boden etwa vorhandenen Keime	24. Mai 1886 Pfingstberg Tiefe in Metern	Menge der in 1 ccm Boden etwa enthaltenen Keime	18. Juli 1886 Grunewald Tiefe in Metern	Menge der in 1 ccm Boden etwa enthaltenen Keime
Oberfläche	— [1]	Oberfläche	150 000	Oberfläche	200 000
0,25	— [1]	0,5	200 000	0,5	220 000
0,50	70 000	1	2 000	1	3 000
0,75	25 000	1,5	15 000	1,5	600
1	1 000	2	2 000	2	0
1,5	200	2,5	500	2,5	0
2	0	3	3 000	3	200
2,5	250	3,5	0	3,5	0
3	0	4	0	4	300
3,5	0	4,5	100		
4	0	Grundwasser			
4,5	100	5	600		
in 5 m	0				
Grundwasser		Grundwasser			

[1]) Die gewachsenen Colonien waren nicht zu zählen, da durch die leimzerlegenden Bakterien die Gelatine vollständig verflüssigt worden war.

Die angeführten Beispiele beanspruchen insofern ein erhöhtes Interesse, als zweimal das Grundwasser erreicht wurde. In dem einen Falle war dasselbe keimfrei, in dem anderen keimarm. Einen Einfluss der Jahreszeit, der verschiedenen Bedeckung des Bodens etc. konnte Fränkel nicht finden, trotzdem die Bodentemperatur beispielsweise in 1,5 m Tiefe zwischen 3,5° im März und 14° im August und September, oder in 3 m Tiefe zwischen 8° im März und 13° im September und October schwankte. Auffallend war der constante rapide Abfall im Bakteriengehalt; in etwa 1,25 m Tiefe verminderte sich die Keimzahl oft plötzlich und unvermittelt auf den hundertsten Theil, und schon bei 1½ m war der Boden in einzelnen Fällen völlig keimfrei.

Anaërobiotische, d. h. bei Luftabschluss wachsende Bakterien waren in den tieferen Schichten so gut wie gar nicht vorhanden.

Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung des Untergrundes der Stadt Berlin. Selbst da, wo das Erdreich schon mehr als 250 Jahre bebaut gewesen war, fanden sich Bakterien in den tieferen Bodenschichten nur relativ selten.

7. August 1885[1] Tiefe in Metern	Colonien pro Cubikcentimeter	6. April 1886[2] Tiefe in Metern	Colonien pro Cubikcentimeter
Oberfläche	160 000	1	100 000
0,5	40 000	1,5	180 000
1	10 000	2	65 000
2	6 000	2,5	470 000
3	600	3	34 000
		3,5	0

[1]) Centrum der Stadt. Bis zu 0,5 m sehr stark verunreinigte schwarze Erde, bis 1,5 m grauer, mit Bauschutt durchsetzter Mischboden, in 2 m der gewachsene, weisse, feinkörnige Sand.

[2]) Ecke der Friedrich- und Charlottenstrasse. Bis zu 1,75 m alter Bauschutt, von 1,75 bis 2,50 m grauer Sand, von 2,50 m an reiner, weisser Sand.

In dem hygienischen Institut zu Jena sind unter unserer Leitung von Dr. Reimers[1]) eine Anzahl Untersuchungen über die Bakterienzahl des kalk- und lehmhaltigen Bodens von Jena angestellt, von welchen wir hier einige zum Abdruck bringen:

Versuch VIII: Hofraum. Direct unter der Oberfläche eine ungefähr 10 cm dicke, schwarze, übel riechende Schicht (grösstentheils Kaffeesatz), darunter fester Lehm.		Versuch X: Ackerland. Bis zu 20 cm Humus: bis 1 m grober Kies mit Kalk; bis 3 m fester Lehm; bei 4 bis 4,2 m sandiger feuchter Lehm.		Versuch XVIII: Strasse. Bis 0,5 m Strassenschmutz und Schutt, dann (fast chemisch reiner) feuchter Kalktuff.	
Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.
Schwarze Schicht	1 232 000	Oberfläche	Gelatine verflüssigt	Oberfläche	432 400
1	158 000	1	81 900	1	760
1,6	360	2	400	2	14 000
		3	120	3	100
		4	0		

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 9, 307.

Versuch XIX: Strasse. Bis 0,5 m Schutt, Scherben, Holz, Kohlen u. s. w.; bis 2 m bräunlich-lehmige Schicht mit Steinen; von da ab grüner, fester Mergel.		Versuch XV: Grab-Jena. In 35jährigem Wechsel bereits fünfmal benutztes Gräber-Terrain. Festes, lehmiges Erdreich mit Holzstücken, kl. Knochenstücken u. Steinen untermischt.		Vers. XII: Grab Wenigenjena. In 25jähr. Wechsel fünfmal zur Beerdigung benutztes Terrain. Bis 1,5 m schwarze Erde; bis 2,5 m feiner Sand, dann grober Kies, Grabtiefe 1,5 m; hohes Grundwasser steigt bis über die Grabsohle.	
Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.
Oberfläche	319 000	Oberfläche	1 890 000	Oberfläche	1 080 000
1,5	681 000	1	460 000	1	549 000
2,5	410	1,6 (Sargboden)	170 300	1,5 (Sargboden)	170 000
3,5	0	2	50 000	2	11 000
				2,5 (Grundwasser)	27 000

Auf dem alten Charitékirchhofe in Berlin, auf welchem seit 31 Jahren Beerdigungen nicht mehr stattgefunden hatten, fanden Proskauer, Wernicke und Schneider[1]) ein dem unserigen fast gleiches Resultat:

Bohrloch	Oberfläche	0,5 m	1,0 m	1,5 m	2,0 m	2,5 m	3,0 m	3,5 m
C. I.	über 100 000	2160	1080	200	110	31	5	8
C. II.	verflüssigt	3200	1390	216	130	14	16	5
C. III.	ca. 140 000, dann verflüssigt	1680	1400	480	90	40	13	0

Das Grundwasser wurde anscheinend bei diesen Versuchen nicht erreicht.

Auf dem Charitégrundstück gingen die Bohrungen durch Torf und Sand mit Torf hindurch; auch aus diesem Material entnommene Proben waren bakterienfrei:

[1]) Zeitschr. f. Hygiene **11**, 90.

Bohrloch	Oberfläche	1 m	2 m	3 m	3,50 m	4 m
C. 5	unzählig	1900	aufgeschütteter Boden 40	Sand mit Torf 0	reiner Torf 2	—
C. 4	„	aufgeschütteter Boden 1000	feiner Sand mit Schlamm 2	0	—	Torf 1

Es zeigt sich hiernach für den lockeren, sandigen oder schlammigen und Torf enthaltenden Boden Berlins und den festen, lehm- und kalkhaltigen Boden Jenas dasselbe Resultat: grosser Keimreichthum der oberen Schichten, rapider Abfall in den mittleren Lagen und schon in wenigen Metern Tiefe Keimfreiheit. Dabei ist es für die unteren Schichten belanglos, ob eine starke Verschmutzung der oberen Bodenschichten stattgefunden hat oder nicht. Die Kirchhofsversuche zeigen, dass entgegen den Beobachtungen in Greifswald die Bakterienzahl auf der Grabsohle keine hohe ist.

Auffällig ist das Ansteigen der Keimzahl in dem Grundwasser des Friedhofes zu Wenigenjena; diese Erscheinung war bei den vier dort angestellten Versuchen constant und dürfte mit dem zeitweiligen hohen, bis fast zur Oberfläche reichenden Stande des Grundwassers zusammenhängen, welches bei seinem Niedergehen grosse Bakterienmengen mit zurücknimmt.

Kümmel[1]) sagte in einem in Kiel gehaltenen Vortrage: „Wenn wir in unserer Sandgrube so tief als wir können, also etwa 1 m tief von der Seite, 8 m unter der Oberfläche des mit Haide bewachsenen Terrains in den unberührten Boden hineingraben und den Sand herausnehmen, so finden wir in 1 ccm dieses Sandes, der noch nie an die Luft gekommen, 8000 Keime“. Dieser Ausspruch des bekannten, sehr vorsichtigen Wassertechnikers konnte zu Missdeutungen Veranlassung geben, und der Eine von uns bat, die Versuche unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln wiederholen zu lassen. Am 12. Juni 1893, dem Tage vor seiner Abreise nach Chicago, von wo der treffliche Mann nicht mehr zurückkehren sollte, theilte er uns brieflich mit, dass Herr Dr. Reinsch als derzeitiger Bakteriologe des Altonaer Wasserwerks mit aller Vorsicht Proben entnommen habe. Hiernach enthielt „der Sand in der Sandgrube, unberührt, an der Arbeitsstätte gewonnen“:

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1893, Nr. 9.

in Tiefe von m:	0,25	0,50	2,00	3,50	4,50	6,50
im ccm Bakterien:	6442	7060	50	0	0	0

Kümmel fügt bezüglich seines früheren Ausspruches noch hinzu, dass „vielleicht die Wand, aus welcher sich bei 90 bis 100 cm seitlicher Tiefe 8000 Keime ergeben hatten, länger gestanden hat als jetzt“.

Wenn bei so verschiedenen Bodenarten, wie Sand, Sand mit Torf und Thon mit Kalk an verschiedenen Orten schon in geringer Tiefe die Bakterien fehlen, so darf man annehmen, dass im Allgemeinen der Boden in seinen tieferen Schichten ebenso wie das dort stehende Wasser keimfrei ist.

Den directen Beweis für die Keimfreiheit des Berliner Grundwassers lieferte C. Fränkel[1]). Er schüttete in das Rohr eines im Ganzen etwa 8 m langen, 4 cm weiten, 4,5 m tief im Grundwasser stehenden Rohrbrunnens etwa 10 Liter einer 4procentigen Schwefelsäurecarbollösung und fand am folgenden Tage keimfreies Wasser. Die Carbolsäure, nachgewiesen durch Eisenchlorid, verschwand schon, nachdem 100 Liter Wasser ausgepumpt waren. Der Brunnen blieb sechs Tage völlig keimfrei; von oben her drangen dann wieder Bakterien ein. Der mehrere Male wiederholte Versuch gab stets dasselbe Resultat. Um zu erweisen, dass nicht das desinficirte Erdreich in der Umgebung des Pumpensaugers die im Grundwasser befindlichen Bakterien abfiltrire, sondern dass das Pumpenrohr die Quelle für das Wiederauftreten der Bakterien sei, wurde zunächst das Pumpenrohr in der vorher angegebenen Weise sterilisirt; als dann nach einigen Tagen wieder Bakterien in dem abgepumpten Wasser auftraten, wurde das Rohr und die Pumpe nur mit einer Bürste eine halbe Stunde lang kräftig gesäubert. Das nun ausgepumpte erste Liter Wasser enthielt in 1 ccm unzählige, das hundertste Liter 780, das fünfhundertste keine Bakterien mehr; für die nächsten vier Tage blieb das Wasser keimfrei. Die mechanische Reinigung des Rohres hatte also genügt, um den Bakteriengehalt wieder auf 0 herabzudrücken, ein Beweis, dass nicht die Bodenfiltration ungenügend geworden war, sondern dass die Communication des Rohres mit der Aussenwelt das Eindringen von Mikroorganismen veranlasst hatte. Das keimfreie Wasser aus dem desinficirten Brunnen gestattete das Bakterienwachsthum, was durch Einsaat bewiesen werden konnte; ebenso wurde constatirt, dass die Spur Carbolsäure, welche viel-

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 6, 23.

leicht noch vorhanden war, das Wachsthum auf den Culturplatten nicht hinderte. Die Versuche sind also völlig einwandsfrei.

Ein gleiches Resultat erhielten Fränkel[1] und Proskauer bei Untersuchung des Grundwassers des Charitékrankenhauses in Berlin. Der Boden besteht dort in seinen oberen Schichten aus schlammigem Sand mit Torfeinlagerungen. Das Wasser war chemisch schlecht, enthielt Ammoniak u. s. w.

Bohrloch C. V. 6 m tief:
(C.-D. = Carboldesinfection, C.-R. = Carbolreaction.)

Die Probe entstammt dem:	8./9. 1889	9./9. 1889	10./9. 1889	11./9. 1889	12. bis 17./9. 1889
1. Liter	unzählig	0 C.-R.	0 C.-R.	0 C.-R.	in dieser Zeit keine C.-R.
100. „	600	0 C.-R.	0 C.-R.	0 keine C.-R.	und
500. „	108 C.-D.	0 C.-R.	0 C.-R.	0 keine C.-R.	niemals Bakterien

Auch auf dem sogen. alten Charitékirchhofe trat das Grundwasser keimfrei in die 6 m tief eingetriebenen Rohrbrunnen hinein.

In einer Streitsache wurde ein Brunnen beschuldigt, für eine Stadtversorgung schlecht filtrirtes Flusswasser zu liefern. Wir schlugen dicht neben dem Brunnen 11 m vom Flusse entfernt ein Rohr ein, bis zu 7,5 m Tiefe, der Brunnensohle, desinficirten und fanden völlig keimfreies Wasser.

Die Desinfection einer Pumpe und eines in grobem Kies stehenden Rohres ist übrigens nicht immer leicht. Aeltere Pumpen werden am besten aus einander genommen, gründlichst mechanisch gereinigt, mit neuen Lederventilen versehen, und dann desinficirt. Steht das Rohr in grobem Kies, so sinkt die Desinfectionsflüssigkeit sofort weg. Das Rohr ist dann durch Ausbürsten (Lampencylinderreiniger) mit starker Carbolsäure zu desinficiren. Neu eingeschlagene Brunnen werden auch desshalb öfter kein ganz keimfreies Wasser geben, weil man nicht alle Löcher des Saugers sicher desinficiren kann. Als Reagens auf Carbolsäure sei das Bromwasser (*aq. bromata* der Pharmakopöe) empfohlen, welches noch 1 Theil Carbol auf 50 000 Theile Wasser angiebt.

Für diese Versuche, wo es darauf ankommt, möglichst jeden zufälligen Keim abzuhalten, eignet sich die Rollröhrchenmethode v. Esmarch's besser als die Platten- oder Schalenmethode.

Als Grund der Pilzfreiheit muss die Filtration durch den Boden angesehen werden. Was diese zu leisten vermag,

[1]) Zeitschr. f. Hygiene **11**, 1 u. 79.

zeigen die Ergebnisse der Sandfiltration, wie solche bei den modernen See- oder Flusswasserversorgungsanlagen angewendet zu werden pflegt.

Ehe wir auf die Theorie der Filtration eingehen, wollen wir einige Resultate gut angelegter und sorgfältig in Betrieb gehaltener Filteranlagen vorführen, um zu zeigen, wie das auf die Filter gebrachte Wasser in seinem Keimgehalt von dem das Filter verlassenden Wasser abweicht.

Lehrreich sind in dieser Beziehung die Reihen von Werthen, welche Wolffhügel bei einer systematischen Untersuchung des Wassers der Berliner Wasserwerke ermittelt hat:

Wirkung des Tegeler Filters Nr. IX.

Datum	Keimzahl im		Datum	Keimzahl im	
	unfiltrirten Wasser	filtrirten Wasser		unfiltrirten Wasser	filtrirten Wasser
Septbr. 30.	5760	168	October 15.	728	26
October 1.	1344	82	„ 16.	301	23
„ 2.	1336	76	„ 17.	742	28
„ 3.	1925	60	„ 18.	3728	24
„ 4.	1799	41	„ 19.	595	13
„ 5.	3508	21	„ 20.	638	62
„ 6.	2163	15	„ 21.	8113	141
„ 7.	696	12	„ 22.	344	13
„ 8.	910	19	„ 23.	346	70
„ 9.	976	19	„ 24.	235	22
„ 10.	1048	26	„ 25.	1272	35
„ 11.	1656	19	„ 26.	304	22
„ 12.	1064	12	„ 27.	378	?
„ 13.	1530	18	„ 28.	82	15
„ 14.	1533	9	„ 29.	280	34

Siehe auch die Resultate der Filtration S. 486, sowie S. 548; das dort angegebene Wasser des Hauses Wilhelmstrasse Nr. 75 stammt von dem Wasserwerk Tegel.

Bertschinger[1]) giebt für die gut construirten, sehr reines Seewasser als Rohmaterial verwendenden Filter Zürichs folgende Zahlen:

[1]) Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1889, 24. Jahrg., Heft 2.

Datum	Betriebs-dauer in Tagen	Unfiltrirt	Filtrirt	Datum	Betriebs-dauer in Tagen	Unfiltrirt	Filtrirt
27. Juni	31	146	1	1. Aug.	27	151	16
5. Juli	1	140	16	4. "	30	274	12
7. "	3	99	22	18. "	44	154	19
11. "	7	72	12	25. "	3	80	39
21. "	17	41	5	15. Sept.	24	277	16

Kümmel[1]) berichtet aus Altona, dass in den Jahren 1891 und 1892 die Keimzahl im Rohwasser der Elbe durchschnittlich zwischen etwa 2000 und 20 000 mit Steigerungen bis auf 246 000 geschwankt habe; bei den wöchentlich ausgeführten Untersuchungen des Reinwassers sei die Zahl 100 niemals erreicht worden, sehr häufig sei die Menge der Bakterien im Cubikcentimeter unter 10 geblieben, Zahlen unter 20 seien die Regel gewesen, 50 bis 70 Bakterien im Cubikcentimeter hätten zu den Seltenheiten gehört.

Im Jahre 1887 wurden die neuen Sandfilter in Warschau vollendet. Ihre Leistungsfähigkeit ergiebt sich aus den folgenden Zahlen:

1888	Unfiltrirtes Wasser	Filtrirtes Wasser	1888	Unfiltrirtes Wasser	Filtrirtes Wasser
Januar	480	25	Juli	360	38
Februar	2200	32	August	1300	270
März	1500	50	September	150	39
April	1250	57	October	7700	17
Mai	165	60	November	320	30
Juni	66	12	December	2900	241

Die hier erwähnten Sandfilter bestehen in ihren unteren Partien aus etwa faustdicken Steinen, dann folgt nach oben hin eine Lage kleinerer Steine, dann grober Kies und feiner Kies, darauf liegt grober Sand in 5 cm dicker Lage, und auf diesem als oberste Schicht eine 60 bis 120 cm starke Lage feineren, scharfen Sandes. Das zu filtrirende Wasser durchdringt die Schichten von oben nach unten. Soll ein Filter in Benutzung gezogen werden, so wird es zuerst von unten her bis zu der obersten Sandschicht mit reinem Wasser gefüllt, sodann lässt man von oben her langsam das unreine Wasser zufliessen.

---

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1893, Nr. 9.

Letzteres bleibt je nach der Art des Rohwassers 6 bis 24 Stunden auf dem Filter stehen, damit sich die Sinkstoffe auf der obersten Lage des Sandes als dünne, sehr feinporige Schicht niederlassen. Erst nach Bildung dieser Schicht lässt man das Wasser mit einer Schnelligkeit, die gewöhnlich 100 mm pro Stunde nicht übersteigt, durch das Filter dringen. Hierbei nimmt allmählich die Schlammschicht an Stärke und Dichtigkeit zu; sie wird zuweilen schon nach wenigen Tagen so undurchlässig, dass die Menge des filtrirten Wassers sehr erheblich abnimmt. Man muss dann die Schlammlage entfernen, da man nicht gern über einen Druck von 75 mm Wasser hinausgeht, um nicht die Filterschichten an einer nachgiebigen Stelle zu durchbrechen.

Die hauptsächliche Filtrationsarbeit wird von der Schlammschicht geleistet. Gerade so, wie die Steine als Unterlage für den Kies, und dieser für den Sand dient, so bildet der Sand ein Substrat für jene Schlammdecke, in welcher die Bakterien abgefangen werden.

Wenn auch diese Ansicht sich im Allgemeinen als richtig erwiesen hat, so muss dieselbe doch nach den Untersuchungen Piefke's etwas modificirt werden. Piefke[1]) construirte sich ein kleines Filter, füllte es mit sterilisirtem Sand und setzte es in der gewöhnlichen Weise in Betrieb; es zeigte sich, dass die Filterwirkung, was die Keimdichtigkeit anging, unter Null war, dass sich im Filtrat oft mehr Bakterien als in dem zu filtrirenden Wasser vorfanden.

Datum	Colonien vor der Filtration	Colonien nach der Filtration
am 2. Tage	13 500	97 900
„ 4. „	11 700	35 300
„ 6. „	13 860	205 000
„ 8. „	5 110	37 820
„ 10. „	3 120	17 825
„ 12. „	1 320	29 900
„ 16. „	1 803	4 928
„ 18. „	3 154	2 555
„ 22. „	1 120	2 356

Ist ein Filter längere Zeit im Gebrauch gewesen, so liegen die eigentlichen Schmutzstoffe auf der obersten Schicht. Der Sand hat in 1, höchstens 2 cm Tiefe seine ursprüngliche Farbe behalten,

[1]) Die Principien der Reinwassergewinnung vermittelst Filtration. Berlin, Springer, 1887.

jedoch an „Schärfe“ verloren und fühlt sich bis unten hin „schleimig“ an. Das Mikroskop erweist, dass dieser Schleim zum grössten Theil aus Bakterien besteht, und die Cultur zeigt, dass Mikroorganismen in grosser Zahl die sämmtlichen Schichten des Filters bevölkern. In einem Kilo Sand der Stralauer Filter befanden sich an der Filteroberfläche 5028 Millionen Bakterien, etwa 2 cm tiefer 734 Millionen, in 10 cm 190 Millionen, in 20 cm 150 Millionen, in 30 cm 92 Millionen und in dem feinen Kies unter der Sandschicht noch 68 Millionen.

Kümmel[1]-Altona fand an der Oberfläche des Filtersandes 4 Millionen, in 10 mm Tiefe 1 Million, in 50 mm Tiefe 756 000, in 250 mm 98 500, in 500 mm 56 000 Mikroorganismen in je einem Cubikcentimeter des Sandes, der Kies enthielt im Cubikcentimeter 24 800 Mikroben.

Diese von Piefke und Kümmel erbrachten Zahlen im Verein mit den Ergebnissen der mit sterilisirtem Sand angestellten Versuche beweisen, dass zwar die oberste Schlammschicht den grössten Einfluss hat, dass aber zu einer guten Filtration auch die Anwesenheit von Mikroorganismen im Sand selbst erforderlich ist.

Wird ein Filter in Betrieb gesetzt, so finden sich darin bereits Bakterien oder sie gelangen mit dem Filterwasser hinein. Ein Theil derselben wird durchgerissen, ein anderer Theil bleibt im Sand und vermehrt sich dort, wie aus dem Versuch mit dem sterilisirten Filter folgt. Die Bakterien legen sich den Sandkörnchen an und bewirken die erwähnte Verschleimung des Filters. Die festhaftenden Bakterien, welche besonders in den oberflächlichsten Schichten sich befinden, dienen dann als ebenso viele „Aufhängepunkte“ für diejenigen Mikroorganismen, welche nicht in der „Schlammschicht“ liegen geblieben sind. Man darf aber nicht annehmen, dass die Bakterien, welche sich im Sand finden, so zahlreich seien, dass sie die einzelnen Poren mit „Bakterienhäuten“ auszukleiden vermöchten, dazu sind ihrer viel zu wenig vorhanden. Piefke fand in 1 kg des oberflächlichsten Sandes einschliesslich der Schleimschicht 5026 Millionen Mikroorganismen. Rechnet man das Kilo Sand nach den Bestimmungen von Renk, Hofmann und Anderen zu etwa 666 ccm, so finden sich im Cubikcentimeter gegen 7½ Millionen Keime. Die Körnchen eines Cubikmeters Sand von der Korngrösse, welche für die Filteranlagen verwendet wird, haben nach Hofmann eine Oberfläche von 6000 bis 9000, im Durchschnitt von 7500 qm. 1 ccm Sand bietet daher eine

[1]) Schilling's Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1893, Nr. 9.

Oberfläche von 75 qcm dar. Rechnen wir ferner die Hälfte dieser Flächen als Berührungsflächen, so bleiben immerhin noch $37\frac{1}{2}$ qcm übrig, für welche $7\frac{1}{2}$ Millionen Bakterien disponibel sind; das heisst, es kommen auf 1 qcm Fläche in den obersten Schichten 200 000 Bakterien. Wenn jeder Mikroorganismus ein Mikron lang und ein Mikron breit ist, so würden die 200 000 Bakterien, sofern eine neben der anderen, keine über der anderen liegt, eine Fläche von $^2/_{10}$ qmm ausfüllen, d. h. es würde von dem ganzen zur Verfügung stehenden Raume nur $^1/_{500}$ mit Bakterien bedeckt sein. In den unteren Sandschichten ist der Keimgehalt und dem entsprechend die von den Bakterien bedeckte Fläche viel geringer. Von einer Auskleidung der Poren mit lebenden normalen Mikroorganismen kann daher keine Rede sein.

Trotz der geringen Fläche, welche die normalen Bakterien in den untersten Sand- und auch in den Kiesschichten bedecken, ist die „Verschleimung" sogar durch den Tastsinn wahrnehmbar. Möglicherweise wird die Erscheinung dadurch bewirkt, dass der obere Theil der Zellhaut der Bakterien unter der Einwirkung des stets von Neuem andrängenden Wassers in eine Schleimhülle von relativ grossem Umfange verwandelt wird. Auch kann man sich vorstellen, dass die Mikroorganismen im Filter nicht lange lebendig bleiben, dass sie sich zwar vermehren, aber nach der Vermehrung bald absterben und nach dem Tode nicht direct fortgerissen werden, sondern zu schleimigen Massen aufquellen.

Die Schleimbildung, welche hier erwähnt wird, ist von Schottelius[1]) für den lebenden und abgestorbenen *Mikrokokkus prodigiosus* nachgewiesen worden.

Ob eine dieser Annahmen, event. welche die richtige ist, muss die Zukunft lehren. Jedenfalls ist die „Verschleimung" des Filters insofern günstig, als sie bewirkt, dass viele Bakterien, welche die oberste Schlammschicht passirt haben, im Filter selbst abgefangen werden.

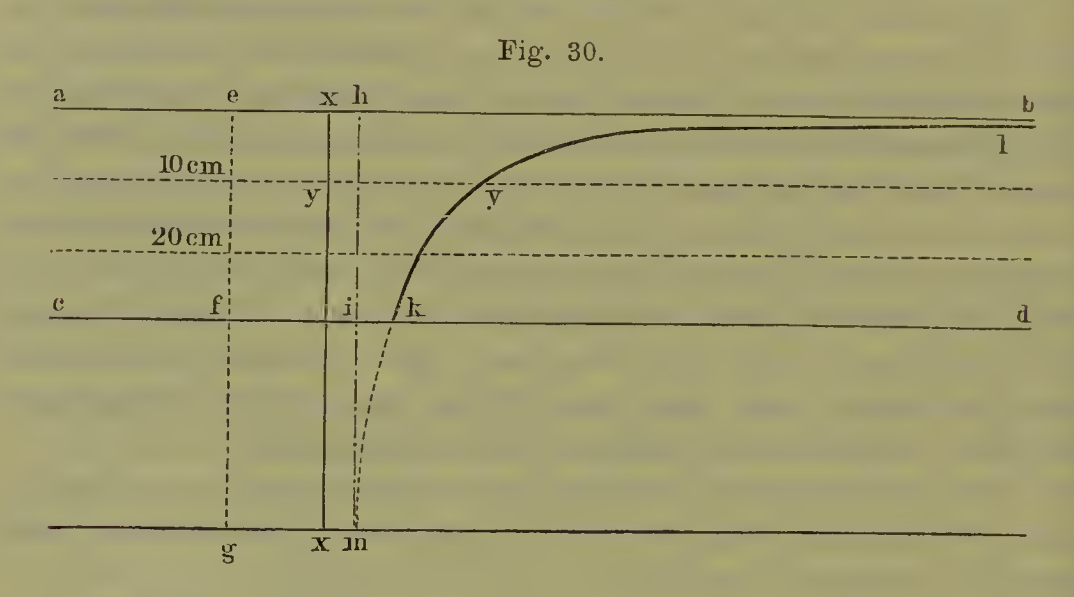
Bezüglich der Vertheilung der Organismen in dem Sande giebt Piefke folgendes Diagramm (Fig. 30).

„In dieser Figur bedeuten die Linien *ab* und *cd* die obere und die untere Begrenzung einer im Filterbassin liegenden Sandschicht von der Dicke *ef* (= 300 mm). Denkt man sich über einer mit *ef* parallelen Linie *xx* als Abscissenaxe die allen Zonen innewohnenden Mengen niederer Organismen entsprechend den vorstehend

[1]) Biologische Untersuchungen über den *Mikrokokkus prodigiosus*. Festschrift für A. v. Kölliker, Leipzig 1887.

angeführten Ermittelungen durch die Ordinaten *yy* ausgedrückt, so erhält man bei Verbindung von deren Endpunkten für frisch eingefülltes, direct von der Sandwäsche zugeführtes Material, welches immer noch 60 Millionen Keime pro Kilo enthält, die gerade Linie *hi*, für längere Zeit schon gebrauchtes aber die Curve *kl*, welche, wenn die Schicht die Dicke *cg* (= 600 mm) hätte, nach unten die punktirte Fortsetzung *km* erhalten würde. Angesichts dieses Bildes ist es nicht mehr befremdend, dass ein mit frischem Sande zubereitetes Filter zuerst sehr unvollkommen arbeitet. Es ist auch sofort einleuchtend, dass die particuläre Insufficienz nicht eher ihr Ende erreicht, als bis der Uebergang aus dem durch die Linie *hi* charakterisirten Anfangszustande in einen der Curve *kyl* annähernd entsprechenden Zustand stattgefunden hat.“

Fig. 30.



„Aus[1]) der Abweichung der Curve *bykm* von der geraden Linie *hm* regeln sich die in den einzelnen Zonen mit der Zeit eingetretenen Veränderungen des Bakteriengehaltes.“ Da es erwünscht ist, die unteren Schichten des Filters nicht zu keimhaltig zu bekommen, weil sonst aus ihnen zu viel Bakterien in das Filtrat übergehen, so muss die Curve *bykm* in ihrem Endpunkte der Linie *hm* nahe liegen, und desshalb darf die Schicht feinen Sandes nicht zu dünn genommen werden; man lässt dieselbe nicht schwächer als 30 cm werden.

Auch auf die Oxydation der organischen Substanz wirkt das Filter ein, und zwar durch die Zerlegungen, welche von den Bakterien ausgeübt werden. Piefke fand, dass in den Stralauer Filtern der Verbrauch an Kalipermanganat durch die Filtration

[1]) Piefke, Aphorismen über Wasserversorgung. Zeitschr. f. Hygiene 7, 115.

von 23,0 mgr für ein Liter auf 19,0 mgr sank. Die Zerlegung fand hauptsächlich in den oberen Filterpartien statt; eine Verstärkung der filtrirenden Sandschicht übte keinen wesentlichen Einfluss aus.

Bis vor Kurzem huldigte man fast allgemein der Ansicht, dass bei einem gut angelegten und gut verwalteten Sandfilter alle aufgebrachten Bakterien zurückgehalten würden, und dass die Mikroben, welche in dem Filtrat erschienen, aus den untersten Filterschichten ausgewaschen würden. Diese Auffassung hat sich als unberechtigt erwiesen.

Anlässlich einer Typhusepidemie, welche im Jahre 1889 die von dem Stralauer Wasserwerke versorgten Bezirke der Stadt Berlin betraf, prüften C. Fränkel und Piefke[1]), ob denn wirklich die Sandfilter — vielleicht mit Ausnahme des Beginnes der Filterperiode — alle Bakterien zurückhielten.

Zu dem Zwecke füllten sie zwei Holzfässer in der Weise, wie die grossen Sandfilter gefüllt werden, und filtrirten in gleichmässigem Strome das eine Mal mit 300 mm, das andere Mal mit 50 mm stündlicher Geschwindigkeit Wasser hindurch, welchem sie grosse Mengen des *Bac. violaceus* zugesetzt hatten, eines im Wasser vorkommenden, sich durch seine Farbe und somit leichte Kenntlichkeit auszeichnenden Mikroben.

In beiden Fällen waren während der ganzen Zeit des Versuches die eingesäeten Bacillen im Filtrate nachweisbar. Da aber möglicherweise sich die pathogenen Keime, Typhus und Cholera, anders verhalten konnten, so stellten die Forscher auch mit diesen Mikroorganismen Versuche an. Die erhaltenen Resultate eines derselben zeigt die Tabelle auf folgender Seite.

Aus der Gesammtzahl ihrer Versuche folgern die Autoren: „Die Sandfilter sind keine keimdicht arbeitenden Apparate; weder die gewöhnlichen Wasserbakterien, noch auch Typhus- und Cholerabacillen werden von denselben mit Sicherheit zurückgehalten. Die Menge der in das Filtrat übergehenden Mikroorganismen ist abhängig von der Anzahl der im unfiltrirten Wasser vorhandenen und von der Schnelligkeit der Filtration; Anfang und Ende einer jeden Periode sind besonders gefährliche Zeiten, weil im ersteren Falle die Filter noch nicht ihre volle Leistungsfähigkeit erlangt haben, im letzteren die Pressung der oberflächlichen Filterschichten, vielleicht auch das selbstständige Durchwachsen der Bakterien durch diese, ein Abwärtssteigen der Mikroorganismen begünstigen".

---

[1]) Zeitschrift für Hygiene 8, 1.

August 1889	Unfiltrirtes Wasser	Filtrirtes Wasser aus Filter *A* stündl. Filtrirgeschwindigkeit = 300 mm tägl. filtrirte Wassermenge = 2880 Liter					Filtrirtes Wasser aus Filter *B* stündl. Filtrirgeschwindigkeit = 50 mm tägl. filtrirte Wassermenge = 480 Liter				
		1 ccm enthielt entwickelungsfähige Keime von				verbrauchter Druck	1 ccm enthielt entwickelungsfähige Keime von				verbrauchter Druck
		insges.	viol.	typh.	chol.		insges.	viol.	typh.	chol.	
						mm					mm
13.	1 ccm enthielt 100 000 entwickelungsfähige Keime von violetten, Typhus-, Cholera-, Milzbrand- und saprophytischen Bacillen.	220	—	—	—	140	—	—	—	—	34
14.		3500	58	9	14	147	420	4	—	—	35
15.		1120	60	9	—	179	190	5	4	—	37
16.		430	8	3	1	210	92	10	1	—	42
17.		290	38	14	18	245	220	1	3	2	43
18.		480	50	15	9	300	43	6	—	—	47
19.		110	22	14	56	360	63	1	3	—	53
20.		120	20	14	12	425	42	0	4	—	68
21.		620	16	58	6	505	92	0	0	—	74
22.		290	8	10	2	638	102	0	1	—	79
23.		210	6	4	6	806	43	3	0	1	87
24.		1300	2	4	—	973	100	1	1	—	105

Die Ergebnisse der beiden Forscher wurden stark angezweifelt, vor Allem desshalb, weil die Versuche mit einer Holztonne gemacht waren, die im Verhältniss zur Oberfläche eine sehr grosse Umgrenzungsfläche hatte; dort, wo der Sand dem Holz sich anlehnt, sollten grössere Zwischenräume entstehen und die Bakterien hindurchrutschen. Piefke zerstreute alle Einwürfe dadurch, dass er ein *lege artis* gebautes und betriebenes Sandfilter von 37,5 qm Fläche mit einer solchen Anzahl von violetten Bacillen überschüttete, dass sie sich der Annahme nach in jedem Cubikcentimeter des Filtrates finden mussten, sofern überhaupt die an dem Fassfilter gewonnenen Resultate auf das regelrecht construirte Sandfilter übertragbar waren. Der Wichtigkeit dieser Versuche wegen möge einer hier ausführlich wiedergegeben werden. Piefke[1]) züchtete in 172 Litern Bouillon 16 873 200 Millionen violette Bacillen, setzte stündlich 1 Liter seiner Bouillon mit 98 100 Mill. dem Rohwasser zu und untersuchte dann dreistündlich Tag und Nacht hindurch das Filtrat durch Plattenculturen auf seinen Gehalt an Mikroorganismen und an violetten Bacillen. Am 13. November Nachts 3 Uhr war der Vorrath erschöpft, 5 Stunden später waren die letzten violetten Bacillen aus dem Wasser verschwunden. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug 49 mm, die gelieferte Reinwassermenge 1,837 cbm in der Stunde.

Violette Bacillen fanden sich im Cubikcentimeter des filtrirten Wassers

Uhrzeit:	3	6	9	12	3	6	9	12	Mittel
5. Novbr.	—	0	2	185	27	104	340	17	113
6. „	8	11	19	10	34	35	63	12	24
7. „	5	11	31	11	3	22	18	15	15
8. „	12	13	7	4	62	210	51	1	45
9. „	6	0	22	4	6	27	27	11	13
10. „	7	0	2	2	0	1	2	0	2
11. „	1	3	3	6	10	155	85	97	45
12. „	14	67	13	9	23	83	48	23	35
13. „	9*)	8	5	2	1	1	0	0	3
14. „	0	0	0	0	0	0	0	1	—

*) Letzte Auffüllung von Bacillen.

Ein Cubikcentimeter Rohwasser enthielt hiernach 43 700, ein Cubikcentimeter Filtratwasser 30 violette Bacillen, d. h. für die ganze Dauer des Versuches drang von 1457 Keimen einer durch

[1]) Piefke, Schilling's Journal 1891. Neuere Ermittelungen über die Sandfiltration.

das Filter hindurch. Dieses Reductionsverhältniss war indessen in den einzelnen Tagen sehr verschieden; es betrug am 1. Tage $^1/_{380}$, 2. Tage $^1/_{1825}$, 3. Tage $^1/_{2913}$, 4. Tage $^1/_{971}$, 5. Tage $^1/_{3361}$, 6. Tage $^1/_{21850}$, 7. Tage $^1/_{971}$, 8. Tage $^1/_{1250}$, 9. Tage $^1/_{14560}$. Die Schwankungen müssen mit Störungen im Filterbetriebe zusammenhängen, denn immer ging die Curve der durchgedrungenen violetten Bacillen parallel mit der Curve der überhaupt durchgedrungenen Bacillen.

Kabrhel[1]) in Prag prüfte die Versuche von Piefke und Fränkel nach und kam zu gleichen Resultaten; nur war sein Filtrationseffect, d. h. das Verhältniss der in das Rohwasser gebrachten rothen Bacillen zu den im Reinwasser gefundenen ein besseres. In seinen vier Filterperioden kam ein durchgegangener Bacillus auf 2542, 3125, 7500 und 7142 eingebrachte Bacillen; auch fand er noch 57 Stunden nach Aufhören des Versuches rothe Bacillen im Filtrat.

Nach solchen Resultaten darf man nicht mehr daran zweifeln, dass Bakterien durch ein Sandfilter hindurchzudringen vermögen. Man hat hiergegen geltend gemacht, dass nicht immer der Anstieg bezw. die Abnahme der Bacillen im Rohwasser eine Vermehrung bezw. Verminderung im Filtrat bedinge. Die Thatsache ist richtig für den Beginn und das Ende der Filtrationsperiode eines Filters und ferner dann, wenn die Zahl der Bakterien im Rohwasser überhaupt nicht sehr gross ist. Weiter ist zu berücksichtigen, dass immer eine grosse Zahl der im Filtrat vorkommenden Bakterien den unteren Theilen des Filters entstammt, wie Reinsch[2]) ziffernmässig nachgewiesen hat; auch ihre Zahl schwankt und verdeckt häufig den Einfluss der Verschiedenheit des Rohwassers.

Da man die Zahl der aus den untersten Filterschichten losgelösten Bakterien nicht kennt, ist es unrichtig, zu sagen: da 1000 Bakterien auf das Filter gebracht sind und im Filtrat 100 gefunden werden, so sind 900, d. h. 90 Proc. zurückgehalten; die Zahl 100 setzt sich aus zwei unbekannten Componenten zusammen, den durchgedrungenen und den aus den unteren Filterschichten losgespülten Bakterien.

Von Einfluss auf die Durchlässigkeit ist zunächst die Beschaffenheit der obersten Schlammschicht, der eigentlichen filtrirenden Decke. Wenn wegen ungenügender quantitativer Leistung diese Schlammschicht und die keimreichsten obersten Sandlagen bis etwa zu 2 cm Dicke entfernt sind, wird es erst einer kurzen

---

[1]) Experimentelle Studien über Sandfiltration. Archiv f. Hygiene 1895. 22, 323.

[2]) Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde. 1894. 2.

Ruhe des mit unreinem Wasser beschickten Filters und eines sehr vorsichtigen Beginnes der Filtration bedürfen, um die Schliessung der groben Poren durch den sich auflagernden feinen Schlamm zu erlangen; anderen Falles wird durch das „wunde" Filter eine grössere Anzahl Bakterien hindurchgerissen. Bei der grossen Menge der sich absetzenden Mikroben, der Dichtheit der feinen Schlammschicht und dem bereits bestehenden Keimreichthum der obersten Sandlagen genügt eine kurze Zeit — für die Berliner Anlagen 24 Stunden —, um das Filter wieder leistungsfähig zu machen, die erzeugte oberflächliche Wunde verheilen zu lassen; aber erst nach 48 bis 72 Stunden ist die Normalzahl, d. h. die gewöhnliche Durchschnittszahl der Bakterien im Cubikcentimeter des Filtrates wieder erreicht. In Altona lagert sich aus dem feinen Elbschlamm schon innerhalb eines Tages eine so gut filtrirende Haut ab, dass in 1 ccm des zuerst ablaufenden Wassers (d. h. 20 Stunden nach dem Anlassen des Filters) nach Kümmel's Angabe nur 8, 21 und 19 Bakterien gefunden wurden. Es bestehen also in dieser Beziehung bedeutende locale Verschiedenheiten.

Von Einfluss auf die Durchlässigkeit ist weiter die Schnelligkeit der Filtration; je rascher filtrirt wird, um so mehr Bakterien laufen durch, um so weniger bleiben unterwegs hängen. So selbstverständlich das zu sein scheint, so giebt es doch Ausnahmen von dieser Regel; wenn, wie in Zürich, das Wasser sehr rein ist — so rein wie anderswo oft das filtrirte Wasser nicht ist —, wenn, wie in Altona, eine sehr feinporige erdige Schlammschicht sich dem Sand auflagert, dann kann bis zu einer gewissen Grenze die gesteigerte Filtrationsschnelligkeit ohne Einfluss bleiben. Im Allgemeinen aber bleibt der Satz zu Recht bestehen: Je langsamer filtrirt wird, um so geringer ist die Zahl der unter sonst gleichen Umständen im Filtrat auftretenden Bakterien.

Ferner kommt die Art des Rohwassers in Betracht, je keimreicher dieses ist, um so keimreicher ist auch das Filtrat. Das Streben geht also dahin, mit möglichst reinem Wasser zu arbeiten. Man benutzt hier und da „Klärbassins", von welchen aus das Wasser auf die Filter gelassen wird. Die Wirkung der Bassins auf den Keimgehalt wird verschieden sein müssen je nach der Art der Sinkstoffe, der Jahreszeit und Temperatur, im Allgemeinen aber wird die Bakterienzahl durch die Bassins abgemindert.

Kabrhel (l. c. S. 330) liess bei seinen vorhin erwähnten Versuchen das zu filtrirende Wasser der Moldau 24 Stunden in cementirten Absitzbassins stehen und fand in 1 Cubikcentimeter Wasser Bakterien:

Sofort	Nach 24 Stunden	Sofort	Nach 24 Stunden	Sofort	Nach 24 Stunden
117	70	20 142	5244	10 597	5410
2382	2276	1 596	1168	10 370	5410
1030	990	1 785	1184	410	164
1105	998	1 134	743	98	97
1038	854	1 954	802	1 650	862
1080	1026	781	844	2 325	750
3007	2228	1 047	791	2 072	947
1183	8929	858	883		

Die Verminderung der Keimzahl war um so erheblicher, je unreiner, je getrübter das Rohwasser war. Mit der Sedimentirung der schwebenden Partikel nahm die Zahl der Bakterien ab.

Die Erfahrungen an Sandfiltern lassen sich auf die Bodenverhältnisse übertragen. Der Boden besteht aus kleinen Körnchen, in deren Zwischenräume anorganische und organische Trümmer hineingespült worden sind, welche die Poren ziemlich eng ausfüllen, gewissermaassen eine Schlammdecke darstellen. Ausserdem sind die oberen Lagen des Bodens von Bakterien durchsetzt, obschon auch in diesem Falle von einer Auskleidung der Capillaren mit Mikroorganismen nicht die Rede sein kann. Die höchste uns aus der Literatur bekannt gewordene Zahl (Beumer) von 45 Millionen auf den Cubikcentimeter bedeckt, wenn wir die gleichen Verhältnisse wie bei der Sandfiltration und eine Aneinanderlagerung, nicht Aufeinanderlagerung der einzelnen Keime annehmen, nicht mehr als $^1/_{83}$ des zur Verfügung stehenden Raumes.

Der Vermittler, der Ueberträger der Mikroorganismen im Boden, ist das Wasser, in ihm sind die Organismen suspendirt und mit ihm gehen sie in die Tiefe.

Es kommt also darauf an, zu wissen, wie tief, bezw. wie rasch das Wasser in den Boden einsinkt und in welcher Zeit das Aufschlagwasser die grösseren Bodentiefen oder das Grundwasser, also unser Wasserversorgungsgebiet erreicht. Die darüber bekannten Thatsachen verdanken wir Hofmann[1]).

---

1) Grundwasser und Bodenfeuchtigkeit. Archiv für Hygiene 1, 273. Ueber das Eindringen von Verunreinigungen in Boden und Grundwasser. Archiv für Hygiene 2, 145.

Man kann nach Hofmann's Vorgang den Boden in zwei Classen eintheilen, in den „grobporigen“ und den „feinporigen“.

In dem ersteren finden sich weite Hohlräume nicht capillarer Natur und feine Hohlräume, Capillaren. Das Wasser geht die Wege, welche ihm am bequemsten sind, es wird also die weiten Canäle vorziehen und dem entsprechend rasch in die Tiefe niederfliessen. Hofmann konnte schon nach einem Tage die Kochsalzlösung, welche auf reinen Sand von 0,5 bis 1 mm Korngrösse geschüttet war, in 1 m Tiefe nachweisen. Finden sich so weite Canäle, dann müssen die Mikroorganismen gleichfalls in die unteren Bodenschichten dringen. Dieser grobporige Boden scheint jedoch in dicht bewohnten Gegenden nicht sehr häufig zu sein. Die Grösse der Poren richtet sich einerseits nach der Korngrösse, andererseits nach der Art des Materials, welches die weiteren Canäle ausfüllt. Da, wo ursprünglich weite Poren vorhanden waren, ist das Wasser rasch in die Tiefe gesunken, es hat Stoffe aller Art mitgenommen und somit sich selbst allmählich den Weg verlegt. Je enger die Canäle werden, um so feineres Material wird abgefangen, bis zu den feinsten Thonpartikelchen herab, deren Durchmesser nicht einmal $^1/_{10}\,\mu$ gross ist, d. h. von denen 1000 nothwendig sind, um den Raum auszufüllen, welchen eine Bakterie einnimmt. Auf diese Weise wird ursprünglich grossporiger Boden in feinporigen umgewandelt, und für letzteren sind die Verhältnisse ganz andere, soweit das Eindringen des Wassers in Frage kommt.

Bei dem Boden unterscheidet man drei Zonen: 1) die Zone des capillaren Grundwassers, welche sich direct über dem Grundwasser befindet und deren capillare Hohlräume sämmtlich mit Wasser gefüllt sind; 2) die Durchgangszone, d. h. den Bezirk, welcher zwischen den eben erwähnten und dem folgenden liegt und welcher einen bestimmten, der Grösse der Bodencapillaren entsprechenden Wassergehalt hat; und 3) die Verdunstungszone, welche oberflächlich gelegen, bald fast wasserleer, bald mit Wasser gefüllt ist.

Gelangt Wasser auf den Boden, so kann dasselbe nicht eher in die Durchgangszone übertreten, als bis die Capillaren der Verdunstungszone mit Wasser gefüllt sind. Hat es längere Zeit nicht geregnet, so wird es sich häufig ereignen, dass das sämmtliche Wasser, welches die ersten Regen bringen, in der Verdunstungszone bleibt und nichts davon in die Durchgangszone übertritt. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass heftige Regengüsse nur wenige Centimeter tief in die ausgedörrte Erde eindringen. Einer der heftigsten bekannt gewordenen Platzregen ist der am 6. August

1858 in Breslau gefallene; die in $1^1/_2$ Stunden niedergegangene Wassermasse betrug 95 mm. Das Porenvolum des Bodens beträgt etwa 30 Proc., rechnen wir dasselbe auch nur zu 20 Proc., und nehmen wir ferner an, dass alles Wasser in den Boden gedrungen sei, so hätte danach dieser stärkste Regen nur etwa 45 cm tief eindringen können. Die gewöhnlichen Regen können die Mikroorganismen nur wenige Centimeter tief verschleppen.

Sinkt das Regenwasser in die Durchgangszone, so drückt es das unter sich befindliche Wasser vor sich her; hierbei tritt so viel Wasser unten aus der Durchgangszone in das Grundwasser über, als oben aus der Verdunstungszone zufliesst. Um das in der Durchgangszone vorhandene Wasser vollständig verdrängen zu können, muss genau so viel Wasser von oben eindringen, als in den Capillaren der ganzen Durchgangszone steht, als der Wassercapacität des Durchgangsterrains entspricht. Ist letztere 300 kg pro Cubikmeter, d. h. kann 1 cbm Erde 300 kg Wasser aufnehmen — was meistens der Fall ist —, so müssen ebenso viele Liter Wasser oder ebenso viele Millimeter Regenhöhe auf 1 qm Boden fallen, um 1 m tief einzudringen.

Beträgt in einer Gegend, z. B. in Mitteldeutschland, die jährliche Regenhöhe 600 mm, so fallen auf den Quadratmeter 600 Liter Wasser. Enthält der Boden an einer Stelle 30 Proc., an einer anderen 20 Proc. Porenvolum, so würde der zuerst gefallene Regen, wenn nichts abliefe, nichts verdunstete, höchstens 2 bezw. 3 m tief innerhalb eines Jahres eindringen. Rechnet man den Verlust durch Ablaufen und Verdunsten gering, zu $^1/_3$ des Ganzen, so würde das Regenwasser nur bis zu 1,3 bezw. 2 m in der angegebenen Zeit einsinken.

Diese Beispiele, welche sich auf die Hofmann'schen Beobachtungen stützen und Bedingungen voraussetzen, wie sie die Natur nur selten günstiger bieten dürfte, zeigen, wie wenig tief das Wasser und mit ihm die chemischen Verunreinigungen und die Mikroorganismen, selbst wenn wir bezüglich der letzteren von der Bodenfiltration ganz absehen, innerhalb langer Zeiträume in den Untergrund hinabsinken.

Der Werth der Bodenfiltration aber ist hoch anzuschlagen, denn die Bodenfiltration erfolgt unter günstigeren Bedingungen wie die Sandfiltration.

Die feinen und feinsten Erdpartikel verstopfen die Poren und lassen nur wenige Mikroorganismen hindurch. Die in dem Boden vertheilten Bakteriencolonien werden, die nicht abgefangenen Mikro-

organismen zurückhalten. Ausserdem ermöglicht das sehr langsame Fliessen des Wassers, welches bei einer Jahresleistung von 2 m den $1/_{438}$ Theil der Schnelligkeit im Filter (100 mm pro Stunde) beträgt, ein leichtes Niedersinken und Festhaften der Bakterien an den Wänden der Capillaren. Die sehr langsame Vorwärtsbewegung des Wassers in der Erde ist auch der Grund, wesshalb in den grösseren Tiefen unter 1 m, wo der Druck sich mehr ausgeglichen hat, Bakterien von ihrer Unterlage schwer losgerissen und fortgeführt werden.

In feinporigem Boden ist also der Transport von Bakterien durch das Wasser in grössere Tiefen ausgeschlossen.

Gelangen die Spaltpilze durch weitere Canäle in grössere Tiefen, so sind daselbst die Bedingungen für ihre Erhaltung und Vermehrung nicht günstig. Die Ernährungsverhältnisse werden mit zunehmender Tiefe schlechter, weil die organischen Substanzen sowohl die gelösten als auch die Reste organisirter Materie, seltener werden, vor Allem jedoch, weil die Temperatur in den tieferen Bodenschichten eine niedrige, das Wachsthum beschränkende ist, ferner, weil die Grundluft arm an Sauerstoff, reich an Kohlensäure ist, was um so mehr in Betracht kommt, als die anaërobiotischen Bakterien in der Tiefe des Bodens selten sind.

Ein Beweis dafür, dass die Organismen in den unteren Schichten thatsächlich schlechte Existenzbedingungen finden, ist zuerst von C. Fränkel erbracht. In frisch aus 3 bis 4 m Tiefe geholten Erdproben fanden sich nur wenige Mikroorganismen. Blieben die Proben einige Zeit an der Luft liegen, so trat sehr rasch eine starke Vermehrung der Bakterien ein. Diese Beobachtung ist von den verschiedensten Seiten bestätigt worden.

Die unter Umständen auf die Erhaltung der Art gerichtete Sporenbildung scheint im Boden, sofern die unteren Lagen in Betracht kommen, beinahe vollständig zu fehlen.

Tritt in den tiefen Bodenlagen eine ausgiebige Vermehrung der Spaltpilze nicht ein, findet auch eine Sporenbildung nicht statt, so sind die dorthin verschleppten Mikroorganismen, auch wenn sie im Strome des Grundwassers nicht schnell durch eine feinporige Schicht abfiltrirt und festgehalten werden, dem Untergange geweiht, ihr Leben ist ein beschränktes und sie sind nicht geeignet, den Grundsatz ins Wanken zu bringen:

„Die tieferen Bodenschichten und mit ihnen das tiefstehende Grundwasser sind mit wenigen Ausnahmen frei von Mikroorganismen.“

Mit diesem Satz steht scheinbar der Befund im Widerspruch, dass in den meisten Quellen und Brunnen Bakterien vorhanden sind.

Die Hauptquelle für Mikroorganismen der erwähnten Wässer sind die keimreichen oberen Schichten des Bodens und der Erdoberfläche; überall dort, wo diese mit dem Wasser in Berührung kommen, muss ein Uebergang von Spaltpilzen in das Wasser statthaben.

Die Berührung selbst kann zweierlei Art sein. Die erste ist die folgende: das Grund- und Quellwasser steht verhältnissmässig tief unter den oberen, keimführenden Erdschichten, erhält jedoch durch weite Canäle von oben her Zuflüsse in kurzer Zeit und in unfiltrirtem Zustande. Solche Canäle werden gebildet durch die die Capillarweite übersteigenden Zwischenräume zwischen den einzelnen Theilen des grobporigen Bodens, durch Spalten und Risse in den Schichten des Gesteins, durch die von Thieren gegrabenen Gänge und durch die mit undichten Wandungen versehenen Brunnenkessel und Quellstuben selbst.

Das Wasser fliesst naturgemäss dahin, wo es den geringsten Widerstand findet, also nach den weiten, offenen Canälen. Einen undicht gemauerten Brunnenkessel hat man sich vorzustellen als ein senkrecht in die Erde gestelltes Drainrohr, in welches das in den umgebenden oberen Bodenschichten befindliche Wasser hineinfliesst. Das Zuflussterrain hat die Gestalt eines oben weiten, unten engen Trichters. Die Menge des aus den oberen Partien zufliessenden Wassers richtet sich nach der Menge des Aufschlagwassers und der Bodenart. Das Aufschlagwasser wird in der Umgebung von Brunnen durch das Ausgusswasser wesentlich vermehrt. Daraus folgt, dass für guten Abfluss und möglichst dichten Bodenabschluss durch gute Pflasterung u. s. w. in der Nähe des Brunnens zu sorgen ist. Die Bodenart ist von Einfluss, da um so mehr keimhaltiges Wasser in den Brunnen gelangen kann, je mehr Wasser von dem Boden in der nächsten Umgebung des Brunnens aufgenommen, je weniger festgehalten zu werden vermag.

Ausser von dem Boden können auch von Schmutzstätten her Bakterien in die Brunnen gelangen. Als derartige Schmutzstätten sind anzusehen: an der Erdoberfläche stehende Tümpel von Jauche, Waschwasser, Regenwasser, undichte Abortgruben, schlechte Canäle, Sickerlöcher u. s. w. Man findet bei Durchsicht der Angaben über den Keimgehalt der Brunnen oft die Notiz: „nahe bei einer Dunggrube etc.", und relativ häufig ist dann die Bakterienzahl eine hohe. — Bei grobporigem Boden gelangen die Mikroorganismen leicht und rasch von der verunreinigten Stelle

mit dem Sickerwasser in den Brunnen, bei feinporigem Boden werden sie jedoch bald zurückgehalten, wenn nicht kleine Rinnsale die Communication vermitteln. Man muss sich die Entstehung dieser Rinnen so denken, dass an der Brunnenseite, wo das aussickernde Wasser keinen Gegendruck mehr findet, Sand- und Erdtheilchen losgerissen werden. Alsdann findet ein langsames Abbröckeln in der Richtung zur Grube hin statt, und so vertiefen sich allmählich diese Canäle. Durch Insecten und andere Thiere hergestellte Gänge können den Vorgang beschleunigen.

Einige Beispiele, bei welchen die Möglichkeit einer Brunnenverunreinigung in der soeben angedeuteten Weise nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen ist, erwähnt Moers aus Mülheim. Der Brunnen vom Cöln-Mindener Bahnhof in Mülheim hatte durchschnittlich 6800 Bakterien; er ist in „allernächster Nähe der Kothgrube gelegen, sein Wasser sah trübe, bläulich opalescirend aus“. Ein anderer Brunnen mit durchschnittlich 3320 Bakterien im Cubikcentimeter liegt nur einen Fuss von der „Vorsenke“, d. h. einem Schlammloche, in welchem die gröberen und schwereren suspendirten Substanzen sich absetzen, bevor das Schmutzwasser in die Schlinggrube oder das Sickerloch abläuft. Die übrigen untersuchten Brunnen Mülheims führten durchschnittlich nur 80, 96, 178, 628, 1045, 1792, 162, 141 Mikroorganismen im Cubikcentimeter.

Auch Bokorny führt an, dass die vier öffentlichen Brunnen von Kaiserslautern, welche unzählige (d. h. über 100 000) Bakterien im Cubikcentimeter Wasser enthielten, dicht zusammen auf demselben verunreinigten Terrain liegen. Die übrigen Brunnen enthielten zwischen 0 und 2500 Spaltpilze.

Aber nicht allein die Brunnen, auch die Quellen können durch weite Communicationen mit der Erdoberfläche und den obersten Bodenschichten verunreinigt werden. Beispiele dieser Art sind schon S. 494 angeführt. Nur zwei weitere mögen hier Platz finden. Thoinot[1]) fand, dass die Quelle zu Sanvic, welche am Ende eines 80 m langen verschlossenen Tunnels entspringt und welche dort mit einer 20 bis 25 m dicken Schicht Kreide bedeckt ist, zwischen 42 und 470 Bakterien, und zwar in drei verschiedenen Arten enthält. Die Stadt Soest schöpft ihren Wasserbedarf, 2000 cbm täglich, aus einem 17 m tiefen, in ein 0,40 cm weites Bohrloch auslaufenden Brunnen. Das Wasser dringt theilweise in so mächtigem Strome an, dass es überfliesst und in einen Bach

---

[1]) Annales de l'Institut Pasteur 1889, p. 145.

abgeleitet werden muss, von einer Ansammlung von Schlamm in dem Bohrloche, von einem Stagniren des Wassers kann also keine Rede sein. Trotz alledem enthielt das mit allen Cautelen dicht über dem Grunde geschöpfte, also das soeben eingedrungene Wasser, wie von dem Einen von uns und zwei anderen Beobachtern zu verschiedenen Zeiten festgestellt wurde, zwischen 130 und 2800 Bakterien im Cubikcentimeter. Ausserdem wird das Wasser einige Stunden nach aufgetretenen Regengüssen trübe und enthält zu gewissen Zeiten eine mit Augen versehene Gammarusart in solcher Menge, dass die etwa 1,0 bis 1,5 cm langen Flohkrebse zu Tausenden auf den Seihnetzen vor den Pumpen liegen. Die nächste Umgebung des Brunnens ist undurchlässiger Lehm und enthält an verschiedenen Stellen Salzwasser. Das Brunnenwasser und die dicht dabei liegenden sogenannten Soestquellen entstammen dem eine Anzahl Kilometer entfernten Haarstrang und Möhnethalgebiet. Dort deckt eine oft nur wenige Centimeter dicke Ackerkrume den stark zerklüfteten Pläner. Der Regen wäscht die dünne Humusschicht aus und führt die Bakterien und die feinen Erdpartikelchen in die weiten Klüfte und von dort rasch zu dem erwähnten Centralbrunnen und mehreren anderen über 20 m tiefen Rohrbrunnen und den offen zu Tage tretenden mächtigen Quellen jener Stadt[1]).

Rohn und Wichmann[2]) fanden in dem Wasser eines Bohrloches von 130 m Tiefe, welches auf das Liter berechnet 20 mg Ammoniak und 94,8 mg organische Substanz enthielt, 769 780 Bakterien im Cubikcentimeter. Leider leidet diese Beobachtung an zwei Fehlern: zunächst sind die Culturen erst 24 Stunden nach der Entnahme des Wassers angesetzt, und dann ist die Entnahme, was übrigens die Autoren selbst anerkennen, insofern zu beanstanden, als Mikroben von der Rohrwand in die Proben hineingelangt sein können.

Die zweite Art der Berührung des Grundwassers mit den oberen Bodenschichten besteht darin, dass das Grundwasser bis in dieselben hineinragt. Hierbei müssen naturgemäss Bakterien in die Quellen, deren Wasser diese Schichten durchzieht, und in die Brunnen, welche in sie gesenkt sind, übertreten.

Die Grenze, bis wohin die Bakterien in die Erde dringen, ist wahrscheinlich je nach der Bodenart verschieden. Das zur Zeit vorliegende Material gestattet ein abschliessendes Urtheil über diese Verhältnisse noch nicht. Angaben über die Brunnentiefe, die Construction der Brunnenwand, den Wasserstand, die Art und Lagerung der Bodenschichten oberhalb der Wasserlinie, über den Quellenlauf u. s. w. sind von den wenigsten Forschern gemacht.

---

[1]) Aus den Acten des hygienischen Institutes zu Jena.

[2]) Mittheilungen der Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien, Heft II, 1889.

In den Fällen aber, wo sie gemacht sind, gestatten sie keine Schlüsse, nur Vermuthungen. Möglich ist es z. B., dass der grosse Keimreichthum der Flachbrunnen Belgards sich dadurch erklärt, dass das Grundwasser bis an oder bis in die keimführenden Schichten ragt. Das Grundwasser steht dort 3 m unter der Erdoberfläche, die Brunnen sind durchschnittlich 4 m tief und durchsetzen Torflager. Nach den Beobachtungen von Beumer, Fränkel und uns kommen in 3 m Tiefe noch Bakterien vor, allerdings nur in geringer Zahl. Roth meint, die Herabminderung der Keimzahl von 130 000 auf 600, welche durch Abpumpen und Ausschöpfen eines Brunnens erzielt wurde, spreche gegen bakterienhaltiges Grundwasser. Dagegen lässt sich einwenden, dass 600 Keime nach dem Abpumpen in vielen Gegenden noch eine sehr hohe Zahl darstellen, dass in dem Belgarder Untergrunde bei 3 bis 4 m Tiefe vielleicht nur wenige Bakterien enthalten sind, und dass von diesen wenigen voraussichtlich nur ein geringer Theil losgerissen wird, weil das Grundwasser bei einem Brunnen, welcher ausgepumpt und ausgeschöpft werden kann, nur langsam zufliesst.

Andererseits ist nicht ausgeschlossen, dass aus dem höher gelagerten Torf keimhaltiges Wasser von der Seite her einsickert, dass also das Aufschlagwasser als bakterienhaltiges „Leckwasser“ in die Brunnen hineintröpfelt, während unten vielleicht von weither kommendes, keimfreies Grundwasser zufliesst. Hiervon abgesehen, lässt sich weiter die Frage aufwerfen, ob nicht möglicherweise das mit Huminsubstanzen geschwängerte Wasser Belgards einen vorzüglichen Nährboden für die Mikroorganismen abgiebt, so dass die hohe Keimzahl auf einer starken Vermehrung der Spaltpilze in jenem Wasser beruht.

Dagegen sind die Dorpater Flachbrunnen nach den zahlreichen, im Körber'schen Institut gemachten Untersuchungen sicher desshalb so keimreich, weil das Grundwasser bis hoch in die bakterienführenden Erdschichten hineindringt.

Wenn das Grundwasser im Allgemeinen keimfrei ist und die Brunnen nnd Quellen nur aus den oberen Bodenlagen ihre Mikroorganismen erhalten, so ist erforderlich, die Quellen noch im keimfreien Terrain zu fassen und in dichter Leitung zur Oberfläche zu führen und die Brunnen bis zu keimfreier Tiefe zu senken und sie bis unten hin wasserdicht zu construiren, so dass das Wasser nur von unten, d. h. hinreichend filtrirt, einzudringen vermag.

Die Forderung, „wasserdichte“ Brunnen zu bauen, ist schon alt. Bereits im Jahre 1854 wurde sie von Hassal aus Anlass der letzten Choleraepidemie in London gestellt. Später wurde sie

anlässlich der Einrichtung und Aufnahme der Tiefbrunnen und artesischen Brunnen wiederholt und dann von Plagge und Proskauer in energischer Weise befürwortet. Es ist die Aufgabe der Technik, diesem gerechten Verlangen nachzukommen. Die Hygiene hat nur ein indirectes Interesse daran, ob die Brunnen aus Eisen oder aus Cement und Stein hergestellt, in Lehm gesetzt oder auf andere Weise gefertigt werden, wenn nur ihrer Forderung des absoluten Abschliessens der Brunnen nach oben und nach der Seite hin Genüge gethan wird. Die Rohrbrunnen haben aber vor den Kesselbrunnen den Vorzug, dass sie gegen Verunreinigungen von Aussen und von der Seite her in vorzüglichster Weise bewahrt sind, dass sie den einmal hineingelangten Bakterien weniger günstiges Terrain zur Ansiedelung bieten, und ferner, dass sie desinficirt werden können, was bei den Kesselbrunnen nicht in vollständiger Weise geschehen kann; durch Auspumpen und Auspinseln mit Kalkmilch lässt sich absolute Keimfreiheit nicht erreichen.

Trotz der wasserdichten Construction gelingt es nur selten, ein völlig bakterienfreies Wasser zu erzielen. Bei dem Fassen der Quellen, bei dem Mauern oder Schlagen der Brunnen, dem Setzen der Pumpen, kurz bei jeder Manipulation gelangen Mikroorganismen in das Wasser. Einige derselben werden bald absterben, andere jedoch werden am Leben bleiben und an Zahl zunehmen.

X.

Die Vermehrung der Bakterien im Wasser.

Impft man eine keimfreie Flüssigkeit, welche als Nährsubstrat dienen kann, z. B. neutral reagirende Fleischbrühe, mit geeigneten Bakterien, so vermehrt sich die Einsaat in sehr kurzer Zeit in erheblichem Maasse. Dasselbe tritt ein, wenn sterilisirtes Wasser durch einige Tropfen gewöhnlichen Wassers inficirt wird oder wenn Wasser sich selbst überlassen bleibt. Dass diese Vermehrung nicht auf dem Zerfall von Bakterienverbänden (*Zoogloeen*) in Einzelwesen beruht, erwies Bolton, indem er eine sehr geringe Menge Wasser, in welchem sich nach Einimpfung einer Bakterienspur zahlreiche Mikroorganismen zeigten, nochmals in sterilisirtes Wasser übertrug. Wäre die hohe Zahl der Mikroorganismen nur in dem Zergehen der Zoogloeen begründet gewesen, so hätte sich die zweite Einsaat nicht vermehren dürfen. Gleichwohl war bereits nach zwei Tagen die Menge der Bakterien unzählbar.

Bevor das Zählverfahren bekannt war, schätzte man die Vermehrung nach dem makroskopischen Verhalten und nach dem mikroskopischen Befund: man controlirte durch das Mikroskop, ob die eingetretene Trübung durch Mikroorganismen bedingt war.

Seit Anwendung der Methoden von R. Koch lässt sich ein genauer Nachweis der Zunahme der Bakterien durch Zählung der aus einem Cubikcentimeter Wasser gewachsenen Colonien führen. Es liegen eine Menge von Zahlen vor, welche mit Hülfe des Plattenverfahrens gewonnen sind.

Wir brachten Mikroorganismen, welche aus Berliner Leitungswasser gezüchtet waren, in Erlenmeyer'sche Kölbchen mit sterilisirtem Wasser gleicher Art und liessen die Kölbchen stehen, so dass die Luft unbehinderten Zutritt zu dem Wasser hatte. Die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle:

Art der Organismen	Zahl der eingesäeten Organismen	Zahl der Organismen nach Tagen 2	4	9	10	14	Temperatur
Rother Bacillus .	3 200	27 000	—	—	—	—	20° C.
Weisser Kokkus .	5 000	—	220 000	237 000	—	296 000	12° C.
Fluoresc. Bacillus .	11 000	—	—	—	900 000	—	5° C.
Grüner nicht fluor. Bacillus	8 000	—	—	—	700 000	—	12° C.

Bolton arbeitete ebenfalls mit Reinculturen:

Zahl der Colonien pro 1 ccm von	Bei + 6° sofort	nach 3 Tagen	nach 6 Tagen	nach 14 Tagen	Bei + 10° sofort	nach 48 Stunden	nach 72 Stunden	Bei + 22° sofort	nach 48 Stunden	nach 72 Stunden
Mikrok. aquat.	20	320	2000	—	800	3420	820	—	unzählig	unzählig
		240	2160		1400	4000	580			
Bac. erythrosp.	20	—			unzählig	60000	—	unzählig	"	"
						64600				
			80	11400	4020	5000	2700	3400	"	"
			80	10200	3500	4000	2700	3800		
					4020	5880	2000	4000	192000	"
					3500	4160	2520	3800		

Karlinski hielt Reinculturen von 7 verschiedenen Wasserbacterien 8 Tage lang in Glasflaschen in dem Strome einer Wasserleitung von 8,2° C. Durchschnittlich vermehrten sich etwa 150 eingebrachte Bakterien einer Art auf etwa 350, nur in wenig Fällen trat eine stärkere Vermehrung, z. B. von 40 auf 640 ein. Rubner beobachtete in den in einem Brunnen mit 9 bis 10° Wassertemperatur aufgehängten Glaskolben eine Vermehrung von 240 auf 4700 (14 Tage), von 1220 auf 36 960 (7 Tage), von 850 auf unzählige Keime (2 Tage).

Frankland constatirte, dass in einem ungefähr 10° warmen Raume 1073 im Wasser enthaltene Keime in 6 Stunden zu 6028, in 24 zu 7262, in 48 zu 48 100 Colonien pro Cubikcentimeter auswuchsen.

Cramer (l. c. S. 91) füllte am 1. November einen sterilisirten Kolben mit Leitungswasser (filtrirtes Züricher Seewasser) und entnahm von Zeit zu Zeit Proben.

Direct nach der Füllung betrug die Zahl der gewachsenen

Colonien	143
nach 24 Stunden	12 457
„ 3 Tagen	328 543
„ 8 „	233 452
„ 17 „	17 436
„ 70 „	2 500 pro Cubikcentimeter.

Leone[1]) constatirte im Münchener Mangfall-Leitungswasser durchschnittlich fünf Mikroorganismen pro Cubikcentimeter, welche sich entwickelten in 24 Stunden zu 100, in 2 zu Tagen 10 500, in 3 Tagen zu 67 000, in 4 Tagen zu 315 000, in 5 Tagen zu mehr als 1/2 Million.

Bolton führt folgende Zahlen an, Göttinger Wasser betreffend:

Zahl der Colonien pro 1 Cubikcentimeter.
Temperatur 22°.

Bezeichnung des Wassers	gleich nach der Entnahme	nach 24 bis 36 Stunden	nach 2 bis 4 Tagen	nach 5 bis 10 Tagen	nach 10 bis 20 Tagen	nach 20 bis 30 Tagen
Brunnen Nr. 1 . . .	2860 3600	unzählig	—	—	—	—
„ „ 2 . . .	2000 1900	—	54 000 52 440	—	—	—
„ „ 3 . . .	4032 3916	—	—	75 000 75 000	—	—
„ „ 6 . . .	1260 1720	18 660	27 600 24 640	35 000 4 000	—	4600 4800
„ „ 7 . . .	52 60	220	200 280	600 610	—	—
„ „ 9 . . .	4940 2360	—	80 000	—	8960 7360	—
„ „ 11 . . .	2550	—	—	2700 2000	3260	—
„ „ 13 . . .	180 250	—	—	40 26	—	—
Quellwasser Nr. 1 . .	1300 1340	—	9 840 10 920	—	5400 6400	—
„ „ 2 . .	40	—	540 480	4940 6400	1000 900	—

[1]) Archiv f. Hygiene 4, 2. Heft, 1886, S. 168.

Ueber die Vermehrung bei 22° innerhalb der ersten Stunden nach der Entnahme des Wassers gewährt folgende Tabelle Aufschluss:

Zahl der Colonien pro 1 Cubikcentimeter.

Bezeichnung des Wassers	gleich nach der Entnahme	nach 3 Stunden	nach 6 Stunden	nach 12 Stunden	nach 24 Stunden
Brunnen Nr. 15	5400 5400	—	11 800 10 000	12 240 13 020	20 40 25 60
„ „ 16	5800 5000	—	15 400	52 640	76 800
Quellwasser Nr. 3 . . .	60	—	50	160	7 100
Teichwasser	160 240	—	—	3 600 3 800	16 000

Hier machen sich also auffallende Differenzen geltend.

Ein ähnliches Schwanken in der Vermehrung beobachtete Heraeus auch bei dem Wasser eines und desselben Brunnens, welches in 6 Flaschen zu derselben Zeit und in demselben Raume bei einer Temperatur von 17 bis 20° C. gestanden und im Cubikcentimeter 250 Bakterien enthalten hatte.

Flasche	ergab	nach	Stunden	Keime
1.	„	„	23	5 000
1.	„	„	24	5 000
1.	„	„	45½	156 000
2.	„	„	21	4 000
2.	„	„	27	4 000
2.	„	„	28½	38 000
2.	„	„	31	65 000
2.	„	„	45½	275 000
3.	„	„	19	900

Flasche	ergab	nach	Stunden	Keime
4.	„	„	17½	296
4.	„	„	40	63 000
5.	„	„	15½	369
5.	„	„	21½	30 000
5.	„	„	23	12 500
5.	„	„	25½	33 000
5.	„	„	40	84 000
6.	„	„	2	155
6.	„	„	3¼	140

Gleichfalls charakteristische Beispiele dafür, dass nicht immer eine Vermehrung der Mikroorganismen beim Stehen des Wassers eintritt, liefert Frankland[1]). Das Wasser der Themse und des Lea-Flusses enthielt bei einer Temperatur von 2 bezw. 3° C. 45 392 bezw. 39 307 Mikroorganismen. Nach fünf Tagen, während welcher das Wasser bei 22° C. gestanden hatte, verminderten sich

[1]) Frankland, On the multiplication of Microorganisms. Proceedings of the Royal society 1886, p. 328.

die ersteren auf 35790, vermehrten sich die letzteren auf 63488. Bei einer anderen Untersuchung verminderten sich die bei 8⁰ C. im Cubikcentimeter Themsewasser gefundenen 12250 Bakterien bei zweitägigem Stehen auf 4386 und nach viertägigem Stehen auf 2018, während die unter denselben Bedingungen befindlichen 7300 Bakterien aus dem Lea auf 2148 bezw. 1286 sanken. Dagegen vermehrten sich die Mikroorganismen des filtrirten Themse- und Leawassers, wenn auch ungleichmässig und nicht sehr ausgiebig, so doch constant. In höherem Maasse nahm die Zahl der Tiefbrunnen-Spaltpilze zu.

Tiefbrunnen von Kent. Sofort	1 Tag bei 20⁰ C.	3 Tage bei 20⁰ C.	16 Tage bei 20⁰ C.
96	—	778 379	51 843
7	21	445 000	—

Die gleiche Beobachtung hat Miquel[1]) gemacht.

Im Wasser der Seine vermehrten sich die ursprünglich darin enthaltenen Mikroorganismen innerhalb 24 Stunden bei 21,5⁰ C. um das Zehn- bis Elffache, während die in dem klaren Wasser der Vanne befindlichen Bakterien unter genau denselben Bedingungen bis zum Fünfzigfachen zunahmen. Im Wasser des Canals de l'Ourcq sank die Bakterienzahl innerhalb des gleichen Zeitraumes von 3220 auf 1800.

Fränkel constatirte, dass die Mikroorganismen in den oberen Schichten des Erdbodens sich nicht oder nur wenig vermehrten, wenn die Erdproben bei Zimmertemperatur liegen blieben, dass jedoch in den Proben aus den tieferen Schichten unter gleichen Bedingungen eine starke Zunahme stattfand.

Von einem aus reinem, weissem Sande bestehenden Boden in der Umgebung Potsdams wurden am 12. Juni 1886 Proben entnommen und bei Zimmertemperatur aufgehoben; die darin zu verschiedenen Zeiten gefundenen Bakterienmengen ergeben sich aus der umstehenden Tabelle.

Während somit gewöhnlich eine starke Vermehrung der Keime im Wasser und Boden eintritt, hält sich die Keimzahl in einigen Fällen, wie die Beispiele zeigen, auf der gleichen Höhe, in anderen

[1]) Instructions relatives à l'analyse micrographique des eaux. Revue d'hygiène 1887, p. 731.

geht sie sogar zurück. Die beiden letzteren Erscheinungen werden hauptsächlich bei denjenigen Wässern beobachtet, welche als hochgradig verunreinigt gelten, während die stärkste Vermehrung sich in den reineren Wässern zeigt.

Tiefe in Metern	12./6.	13./6.	14./6.	15./6.	20./7.	5./10.
Oberfläche	2200	2 300	2 800	2 200	1650	1320
1/2	1630	1 420	1 830	1 620	1100	530
1	40	180	160	3 200	1300	580
1 1/2	40	11 800	63 000	24 000	150	120
2	12	3 400	3 200	1 640	1200	12
2 1/2	14	14	24	320	0	0
3	2	0	0	4	0	0
3 1/2	16	380	40 000	12 000	0	0
4	3	120	23 000	25 000	380	0
4 1/2	4	2 200	1 630	28 000	1320	13

Diese Thatsache wird in verschiedener Weise erklärt; alle Forscher stimmen aber darin überein, dass die starke Vermehrung in der „Neuheit", dem „Unberührtsein" des den Bakterien zur Verfügung gestellten Materials beruhe. Der Begriff der „Neuheit" wird jedoch verschieden aufgefasst.

Die Einen meinen, in dem Quellwasser etc. fänden sich die Substanzen noch unberührt vor, welche den Organismen zur Nahrung dienen, in dem Flusswasser seien dieselben bereits verbraucht; die Anderen nehmen an, dass die Ausscheidungsproducte der Bakterien in den „ausgenutzten" Wässern das Wachsthum beeinträchtigen, während in den nicht ausgenutzten Wässern, in welchen also die erwähnten Stoffe fehlen, starke Vermehrung eintrete.

Duclaux[1]) sagt zu dem ersteren Punkt: „Es kommt dabei nicht auf die Quantität, sondern auf die Qualität der organischen Stoffe an, und diejenigen Wässer sind die stabilsten, haben die Verunreinigung am wenigsten zu fürchten, welche sie am gründlichsten durchgemacht haben. Auch beim Wasser giebt es also eine Präventivimpfung".

Wir müssen als sicher annehmen, dass nicht alle durch Kalipermanganat nachweisbaren organischen Stoffe gleichwerthige Nährböden für Mikroorganismen sind. Wenn die besseren Nährsubstanzen verbraucht sind, so wird das nicht angezeigt durch eine

---

[1]) Ann. de l'institut Pasteur 1894, p. 180.

Verminderung des Kalipermanganatverbrauches, sondern dadurch, dass neu eingesäete Bakterien schlecht gedeihen.

Suspendirte Substanzen geben neue gute Nährstoffe ab und dienen als Nahrungscentren. Ausserdem giebt es so anspruchslose Bakterienarten, dass sogar zweimal destillirtes Wasser ein kräftiges Auswachsen selbst dann noch gestattet (Seite 541), wenn es schon verschiedene Male als Nährsubstrat gedient hat.

Die „Neuheit“ des Wassers ist also nicht immer erforderlich für reges Wachsthum. Noch weniger als vom Wasser lässt sich dieses „Ausgenutztsein“ vom Boden für alle Organismen annehmen. Dass „der gesammte Vorrath an organischer Substanz, an Nährmasse für die Mikroorganismen sich in einem Zustande der Erschöpfung befinde“, ist bei der Anspruchslosigkeit vieler Bakterien an ihr Nährsubstrat nicht wahrscheinlich.

Indessen steht fest, dass manche Arten der Mikroorganismen ein Nährmaterial von bestimmter Form und Concentration verlangen und absterben, wenn dieses verbraucht ist.

So hat Sirotinin[1]) gezeigt, dass Typhusbacillen auf Nährgelatine, welche in dünner Schicht ausgebreitet ist, nur eine Ernte geben, dass hingegen eine zweite Aussaat dann vollen Ertrag bringt, wenn der schon benutzten und verflüssigten Nährgelatine wiederum 1 Proc. Pepton und 0,1 Proc. Fleischextract zugesetzt wird. Aehnliche Resultate erzielte derselbe Autor mit dem *Bac. pyogenes foetidus*, *Bac. flavescens putidus*, *Bac. sputigenus crassus* und *Bac. murisepticus*. Schon aus dem einfachen Vergleich der Masse der gewachsenen Organismen mit der Menge der eingeführten Nährsubstanzen geht klar hervor, dass die gewachsenen Bakterien nicht alle organischen Substanzen, nicht alle Nährstoffe verbraucht haben können.

Vielleicht ist die Behinderung des Wachsthums so zu erklären, dass der eine oder andere der Stoffe, welcher für die Entwickelung einer Art von Mikroorganismen grosse Bedeutung hat, aufgezehrt wird, wodurch diese Art von Bakterien in ihrem Wachsthum gehemmt wird. Hat aber die eine Kategorie von Organismen abgewirthschaftet, so kommt die folgende an die Reihe u. s. f., wobei die von der einen Art gelieferten Stoffe die Nahrung für die andere abgeben können, bis zuletzt eine sehr weit gehende Zersetzung der Nährsubstanzen stattgefunden hat und so viel schädliche Producte erzeugt worden sind, dass das betreffende Wasser für die Mikroorganismen verarmt und vergiftet ist, oder, wie

[1]) Ueber die entwickelungshemmenden Stoffwechselproducte der Bakterien und die sog. Retentionshypothese. Zeitschrift für Hygiene 4, 262.

Miquel sagt, „immun“ gemacht worden ist und daher den Mikroben nicht mehr zur Nahrung dienen kann.

Man weiss, dass manche Bakterien Stoffe ausscheiden oder in sich sowie in ihrem Nährmaterial erzeugen, die selbst auf Thiere und Menschen schädigend oder zerstörend einwirken, während andere das Wachsthum der eigenen Bakterienart und das anderer Arten zu beschränken oder ganz zu hindern vermögen. Bereitet man eine Bouillon mit reichlichem Peptonzusatz und impft in dieselbe eine bestimmte Art von Mikroorganismen, so wächst und gedeiht diese eine gewisse Zeit; jedoch lange bevor das sämmtliche Nährmaterial verbraucht ist, geht sie zu Grunde, und zwar, der Annahme nach, hauptsächlich an den eigenen Ausscheidungsproducten, in ähnlicher Weise, wie der Mensch stirbt, wenn er gezwungen wird, seine Exhalations- und Perspirationsproducte immer von Neuem einzuathmen.

Die Einwirkung der einen Art von Bakterien auf das Wachsthum der anderen erscheint oft stark ausgeprägt. So konnte Babes[1]) zeigen, dass auf Nährgelatine, welche auf Platten ausgegossen war, eine Art nicht wuchs, wenn sie in die Nähe einer anderen geimpft wurde, während sie, in die Nähe einer dritten Art gebracht, von dieser nicht behindert wurde. Garré[2]) liess den *Bac. fluorescens putidus*, welcher häufig im Wasser vorkommt, auf Gelatine wachsen, entfernte dann die Cultur und fand, dass der stehen gebliebene Rest der Nährgallerte gegenüber einigen Bakterienarten sich steril verhielt (*Bac. typhi*), während er anderen ein reichliches Wachsthum gestattete (*Spirill. Cholerae*). Impfte Garré den *Bac. typhi* auf Gelatine und entfernte später die Cultur, so wuchs der *Bac. fluorescens putidus* auf dem Rest des Nährmaterials vorzüglich. Während also der *Bac. fluorescens* den *Bac. typhi* schädigt, ist das Umgekehrte nicht der Fall.

Aehnliche Resultate erzielte von Freudenreich[3]) in einer grösseren, mit 21 verschiedenen Mikroorganismen angestellten Versuchsreihe.

Zagari[4]) fand, dass Milzbrandbacillen in einer Bouillon nicht wuchsen, welche vorher den Kommabacillen der Cholera zur Nahrung gedient hatte.

---

[1]) II. Choleraconferenz.

[2]) Correspondenzblatt der schweizer Aerzte 1887. Ueber Antagonisten unter den Bakterien.

[3]) De l'antagonisme des Bactéries et de l'immunité, qu'il confère aux milieux de culture. Annales de l'institut Pasteur 1888, Nr. 3, p. 200.

[4]) Giornale internazionale delle scienze Mediche IX.

Sirotinin[1]) wies nun nach, dass diese Wachsthumsbehinderungen wesentlich bedingt sind durch die starke Alkalescenz oder aber durch die Säurebildung, welche die Entwickelung der zuerst eingebrachten Mikroorganismen zur Folge hatte. Stellte Sirotinin die neutrale Reaction wieder her, so war die Beschränkung des Wachsthums aufgehoben. Indessen dürfte die Veränderung der Reaction allein nicht für alle Fälle maassgebend sein.

Emmerich und andere Forscher[2]) injicirten Thieren Erysipelkokken und Milzbrandbacillen. Während die ersteren im Thierkörper sich weiter entwickelten oder doch längere Zeit am Leben blieben, gingen die letzteren zu Grunde; sie vermehrten sich dagegen stark, wenn sie allein, ohne Erysipelkokken, in die Blutbahn gebracht wurden.

Das von Brieger dargestellte Cadaverin, welches durch die Einwirkung von Mikroorganismen auf fäulnissfähige Substanzen entsteht, ist im Stande, in kurzer Zeit die Eiterkokken abzutödten. Man darf somit den von den Mikroorganismen ausgeschiedenen Giftstoffen einen Einfluss auf das Leben der Bakterien nicht vollständig absprechen.

Nach den vorstehenden Ausführungen lässt sich annehmen, dass einige Mikroorganismen im Wasser und Boden zu Grunde gehen, weil die ihnen gerade zusagenden Nährmittel verbraucht sind, während andere desshalb absterben, weil giftige Producte, in erster Linie freie Säuren oder alkalisch reagirende Körper, gebildet werden.

Die gegebenen Erklärungen reichen indessen durchaus nicht für alle Fälle aus. Im Uebrigen ist die Erscheinung nicht häufig, dass die gewöhnlich im Wasser vorkommenden Bakterien in einem unter günstige Bedingungen gebrachten Wasser keine Zunahme zeigen. Oefter schon kommt es vor, dass das Wachsthum nicht so ausgiebig ist, aber die eine oder die andere Erscheinung bilden immer nur Ausnahmen von der Regel, dass die anspruchslosen Mikroorganismen sich im Wasser energisch vermehren.

Noch auf zwei Punkte ist aufmerksam zu machen. Bringt man eine in Bouillon, auf Gelatine oder sonstigem guten Nährboden gezüchtete Reincultur eines Wassermikroben in Wasser hinein und bestimmt sofort die Zahl der eingesäeten Mikroben, so ergiebt eine nach wenigen Stunden wiederholte Untersuchung,

---

[1]) l. c. p. 262.

[2]) Tageblatt der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1886, S. 145.

dass die Zahl der Bakterien abgenommen hat, während eine noch spätere dritte bezw. vierte Untersuchung starke Vermehrung zeigt.

Diese Erscheinung beobachtet man nicht allein beim Einbringen in Wasser, sondern bei fast jeder Uebertragung von Mikroben auf andere Nährsubstrate. Durch den unvermittelten Uebergang in ein anderes Medium werden die Lebensbedingungen wesentlich geändert und die schwächeren Individuen erliegen dieser Einwirkung, die stärkeren überwinden den Insult, gewöhnen sich an das Medium und vermehren sich dann in der gewöhnlichen Weise.

Während in Glaskolben und ähnlichen Gefässen gewöhnlich eine starke Zunahme der in dem eingefüllten Wasser enthaltenen Mikroben stattfindet, vermehrt sich die in den natürlichen grossen Wasserbehältern, Seen, Brunnen etc., befindliche Bakterienzahl nicht, wenn sie erst einmal eine gewisse Höhe erreicht hat. Wird z. B. ein Brunnen stark benutzt und dann sich selbst überlassen, so erhebt sich zunächst die ursprüngliche Keimzahl etwas und bleibt dann constant. Hängt man aber, wie das Brödtler[1]) und Rubner[2]) gemacht haben, in den Brunnen Glaskolben hinein, die dasselbe Wasser enthalten, so steigt darin die Zahl der Keime erheblich, um allerdings nach einiger Zeit wieder abzusinken; ob die Zahl ganz zu dem ursprünglichen Stand zurückkehrt, ist fraglich, jedenfalls sind dazu längere Zeiträume, mindestens Wochen erforderlich.

Keimzahl im Brunnenwasser		Zahl im Glasgefäss im Brunnenwasser	Zahl im Glasgefäss im Laboratorium 20° C.	Brunnenwassertemperatur	Versuchsdauer Tage
vor dem Versuch	nach dem Versuch				
1220	850	36 960	9100	9,2°	7
850	863	∞	23 070	10,1°	2
836	960	7000	80 000	10,1°	2
829	973	∞	∞	—	2
973	—	∞	∞	—	2

Die ersten vier Beobachtungen sind von Rubner, die beiden letzten von Brödtler gemacht.

Rubner nimmt an, dass die Vermehrung im Kolben und freien Brunnenwasser gleich sei, dass aber durch das Sedimentiren

1) Dissertation. Berlin 1891.

2) Beitrag zur Lehre von den Wasserbakterien. Archiv für Hygiene 11, 366.

die Mikroben aus dem Brunnenwasser verschwanden, während sie in den Gefässen durch das Schütteln wieder in die Erscheinung gebracht wurden. Der Autor sucht seine Anschauung dadurch zu beweisen, dass er Reagensröhrchen mit der Mündung theils nach oben, theils nach unten in dem Brunnen aufhing und dann in den oben offenen mehr Bakterien fand, als im freien Wasser und den unten offenen Röhrchen. Einwandsfrei ist diese Beweisführung jedoch nicht, dazu finden sich zu starke Differenzen in den Zahlen nach verschiedenen Richtungen hin; jedenfalls ist die Erscheinung nicht erklärt, dass gewöhnlich in grösseren Wassermengen genau so viel Bakterien durch Theilung entstehen, als durch die Schwere niedersinken.

Brödtler meint, dass die im Verhältniss zum Inhalt grosse Umgrenzung kleiner Gefässe eine grosse Haftfläche für die Mikroben bildet, welche erst die rege Proliferation ermöglicht, und stützt diese Behauptung dadurch, dass er Deckgläschen, wie man sie zum Mikroskopiren verwendet, in das Brunnenwasser, welches circa 900 Mikroben im Cubikcentimeter enthielt, einige Zeit hineinhing, dann die Gläschen herausnahm, abschüttelte und in Gelatine brachte. Zwei so behandelte Deckgläschen, welche eine Minute im Wasser gewesen waren, liessen 65 bezw. 29, zwei andere, die eine Stunde gehangen hatten, 978 und 1166, zwei weitere nach drei Stunden 1712 und 1724, und die beiden letzten nach sieben Stunden 2665 und 2900 Colonien zur Entwickelung kommen.

Hiernach scheint es, als ob die starke Keimzahl in kleinen Wasserbehältern bedingt sei durch das Wiederauftreten der schon sedimentirten Keime nach dem Schütteln und die starke Vermehrung an den relativ grossen Wandflächen.

XI.

Die Lebens- und Vermehrungsbedingungen der Mikroorganismen im Wasser.

Wenn in den Wässern eine verschiedene Anzahl von Mikroorganismen gefunden wird, so deutet diese Erscheinung darauf hin, dass Bedingungen vorhanden sein müssen, welche die Erhaltung und die Vermehrung der Individuen beeinflussen.

In den nächsten Capiteln sollen die hauptsächlichsten dieser Factoren besprochen werden.

A. Die Ernährungsbedingungen der Bakterien.

Die Mikroorganismen bedürfen im Allgemeinen zu ihrer Entwickelung nur kleinster Mengen von Nährsubstanzen. Vor Allem haben sie Wasser nöthig, dann etwas organische Materie und geringe Mengen von Salzen. Einige wenige Arten ausgeschlossen, verlangen die Bakterien ein neutrales oder leicht alkalisch reagirendes Medium zu ihrem Gedeihen. Jedoch kommen auch Ausnahmen von dieser Regel vor; trotzdem z. B. die gekochten Kartoffeln gewöhnlich leicht sauer reagiren, bilden sie einen den meisten Bakterien passenden Nährboden.

Naegeli[1]) fand, dass der Körper der Schizophyten sich ausser aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aus den folgenden Elementen: Schwefel, Phosphor, Kalium (Rubidium bezw. Cäsium) und Calcium (Magnesium, Baryum bezw. Strontium) aufbaut.

Den nöthigen Stickstoff entnehmen die Mikrophyten nach Naegeli nur aus stickstoffhaltigen Verbindungen; hierbei werden die wasserstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs den sauerstoffhaltigen im Allgemeinen vorgezogen. Auch den Kohlenstoff können die Bakterien nach demselben Autor nur aus wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen assimiliren. Unter den Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Nährsubstanzen steht nach Naegeli

---

[1]) Untersuchungen über niedere Pilze.

als Nährmaterial voran: Eiweiss und Zucker [am besten Pepton mit Traubenzucker (Hueppe)], dann folgen Leucin und Zucker, weinsaures Ammonium und Zucker, Eiweiss, Leucin, weinsaures Ammonium und essigsaures Ammonium. Die Bakterien stimmen also mit den Pflanzen darin überein, sagt Cohn, dass sie den in ihren Zellen enthaltenen Stickstoff in Form von Ammoniakverbindungen assimiliren können; sie unterscheiden sich aber dadurch von den höheren Pflanzen, dass sie den Kohlenstoff nicht aus der Kohlensäure zu entnehmen vermögen.

Der zweiten Hälfte dieses Ausspruches stehen aber Beobachtungen von Heraeus[1]) und Hueppe[2]) entgegen, denen zufolge eine nitrificirende Baktèrie in üppiger Weise in einem Nährmedium gedeihen kann, welches den Kohlenstoff nur als kohlensaures Ammoniak enthält; es entsteht dabei ein der Cellulose nahestehendes Kohlehydrat. Winogradsky[3]) hat die Annahme der beiden Autoren durch einwandsfreie Versuche gestützt.

Die Zusammensetzung der Bakterien schwankt innerhalb weiter Grenzen und ist auch bei ein und derselben Art je nach dem Nährmaterial verschieden. Die Bakterien besitzen, was namentlich ihren Eiweissgehalt angeht, ein hervorragendes Vermögen, sich dem Nährmaterial anzupassen, wie E. Cramer[4]) gezeigt hat:

Gewachsen auf Nähr-agar mit	Stickstoffsubstanz			Aether-Alkohol-extract			Asche		
	1 Proc. Pepton	5 Proc. Pepton	5 Proc. Traubenzucker	1 Proc. Pepton	5 Proc. Pepton	5 Proc. Traubenzucker	1 Proc. Pepton	5 Proc. Pepton	5 Proc. Traubenzucker
Pfeiffer's Bacillus . .	66,6	70,0	53,7	17,7	14,63	24,0	12,56	9,10	9,13
Marburger Wasserbac.	78,1	79,6	59,0	16,9	17,83	18,4	11,42	7,79	9,20
Pneumonie-B. Friedl. .	71,7	79,8	63,6	10,3	11,28	22,7	13,94	10,36	7,88
Rhinosklerom-B. . . .	68,4	76,2	62,1	11,1	9,06	20,0	13,45	9,33	9,44

[1]) Ueber das Verhalten der Bakterien im Brunnenwasser, sowie über reducirende und oxydirende Eigenschaften der Bakterien. Zeitschrift für Hygiene 1, 226.

[2]) Die hygienische Bedeutung des Trinkwassers vom biologischen Standpunkte. Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. Sonderabdruck 1887.

[3]) Annales de l'institut Pasteur 1890.

[4]) E. Cramer, Die Zusammensetzung der Bakterien in ihrer Abhängigkeit vom Nährmaterial. Habilitationsschrift. Heidelberg 1892.

Die mittlere elementare Zusammensetzung der Bakterien fand E. Cramer mit C = 51,1 Proc., H = 6,64 Proc., N = 13,46 Proc., Asche = 9,6 Proc.; diese Zahlen entsprechen der mittleren Zusammensetzung des Eiweisses.

Cramer-Zürich[1]) versuchte die geringste Menge organischer Substanz zu ermitteln, welche den Mikroorganismen noch die Vermehrung gestattet. Er bestimmte den Gehalt an organischer Substanz in 1 ccm Nährgelatine und stellte sich dann durch Hinzufügen dieser Gelatine zu destillirtem Wasser Flüssigkeiten her, welche 3 Theile organischer Substanz auf 100 000, 1 auf 100 000 und 1 auf 1 000 000 Theile Wasser enthielten.

Es hatten sich 312 eingebrachte Organismen vermehrt:

in der Flüssigkeit	nach 2 Tagen auf	nach 4 Tagen auf
3 : 100 000	1 589 688	15 000 000
1 : 100 000	13 102	3 656 000
1 : 1 000 000	440	3 252 000

In dem nicht mit Nährsubstanz versetzten destillirten Wasser hatte indessen innerhalb zweier Tage ebenfalls eine Vermehrung der Mikroorganismen um das Zehnfache stattgefunden.

Wolffhügel und Riedel[2]) sterilisirten Pankewasser, welches mit 50 bezw. 90 Proc. destillirten Wassers gemischt war, sowie gewöhnliches destillirtes Wasser und übertrugen in diese drei Flüssigkeiten einen im Wasser häufig vorkommenden, die Gelatine verflüssigenden Bacillus. Es ergab sich nur ein geringer Unterschied.

Bolton unterwarf, um möglichst vollständig alle löslichen Stoffe zu eliminiren, destillirtes Wasser einer abermaligen Destillation in einem vollständig aus Glas bestehenden Apparat. In diesem Wasser, welches nur minimale Spuren von organischer Substanz und von Salzen enthalten konnte, vermehrten sich zwei im Wasser häufige Organismen in ganz derselben Weise wie in gewöhnlichem, an gelösten Stoffen reichem Wasser. Wurde ein derartiges Wasser, nachdem es Millionen von Organismen zur Nahrung gedient hatte, nochmals sterilisirt und wieder geimpft, so trat abermals dieselbe kolossale Vermehrung ein. Selbst bei sechsmal wiederholter Einsaat und Sterilisation desselben Wassers blieb die Anzahl schliesslich dieselbe.

---

[1]) Die Wasserversorgung von Zürich, ihr Zusammenhang mit der Typhusepidemie des Jahres 1884.

[2]) Wolffhügel und Riedel, Die Vermehrung der Bakterien im Wasser. Experimentelle Ermittelungen.

10 ccm zweimal destillirten, geimpften Wassers liessen pro Cubikcentimeter zum Wachsthum kommen	Zahl der Colonien von			
	Mikrok. aquatilis		Bac. erythrosporus	
	frisch	nach 3 Tagen	frisch	nach 3 Tagen
Dieselben 10 ccm nach 3 Tagen sterilis. u. z. 2. Male geimpft	17 000	unzählig	2 600	unzählig
	16 000	„	2 800	„
„ „ „ „ „ 3. „ „	4 400	„	1 200	„
	5 000	„	1 100	„
„ „ „ „ „ 4. „ „	6 000	„	800	„
	5 680	„	800	„
„ „ „ „ „ 5. „ „	18 000	„	3 000	„
	5 400	„	2 600	„
„ „ „ „ „ 6. „ „	22 410	„	8 800	„
	24 200	„	10 000	„

Es bedürfen also einige Bakterienarten nur minimaler Mengen gelöster Stoffe. Allerdings ist auch die grösste Zahl der in einem Wasser vorkommenden Bakterien in ihrer Masse immer noch verschwindend klein. Bolton nimmt an, in den erwähnten 10 ccm Wasser betrage die Bakterienzahl 20 Millionen; diese repräsentiren, wenn das specifische Gewicht gleich 1 und der Durchmesser des einzelnen Mikroorganismus gleich 1 μ gesetzt wird, immerhin nur ein absolutes Gewicht von $^1/_{100}$ mg, also eine für unsere Messmethoden nicht mehr zu bestimmende Quantität. Forster[1]) schätzt das Gewicht von 10 Milliarden Cholerabacillen auf höchstens 1 mg, „wahrscheinlich kaum viel mehr als $^1/_{10}$ mg“. Bedenkt man, dass nach den Untersuchungen von Kappes[2]) über 80 Procent des Körpergewichts der Bakterien aus Wasser bestehen, so bleibt für jeden der übrigen Stoffe ein verschwindender Werth. So viel gelöste Stoffe dürften sich auch in den reinsten Wässern finden, andernfalls genügen einige Pflanzenfäserchen (Watte) u. s. w., um das erforderliche geringe Nährmaterial zu liefern.

Noch grösser erscheint die Anspruchslosigkeit der erwähnten Mikroorganismen, wenn man berücksichtigt, dass die nach den späteren Sterilisirungen wachsenden Bakterien dieselben Stoffe wieder benutzten, welche schon mehrere Male anderen Generationen zur Nahrung gedient hatten.

[1]) Hygienische Rundschau 1893, S. 722.

[2]) Leipziger Dissertation 1891.

Hier muss jedoch eine Beobachtung Miquel's[1]) Erwähnung finden, welche dafür spricht, dass möglichst reines, destillirtes Wasser, welches weder organische Substanzen noch Salze enthält, ungeeignet zur Ernährung von Bakterien ist.

Miquel gab in eine Glasschale destillirtes Wasser hinein, setzte über die Glasschale luftdicht eine Glocke, welche oben ebenfalls luftdicht einen Glaskolben mit rundem Boden trug. In den Kolben wurde constant kühles Wasser geleitet, während das destillirte Wasser der Glasschale auf 30° C. gehalten wurde. Unter dem Kolben stand eine kleine Glasschale, in welche dasjenige Wasser niedertropfte, welches sich an der Aussenseite des gekühlten Glasballons aus dem Wasserdunst der auf 30° erwärmten Schale niederschlug. Dieses bei 30° destillirte Wasser liess eingesäete Bakterien nicht zum Wachsthum kommen, sondern in kurzer Zeit absterben.

Im Uebrigen ist das Nahrungsbedürfniss der Bakterien verschieden, und bei Weitem nicht alle Mikroorganismen besitzen die Fähigkeit, die in einer grossen Menge Wasser vertheilten minimalen Nährstoffe sich zu eigen zu machen. Manche Arten, vor Allem die gewöhnlich im Wasser lebenden, mögen sich den von Bolton untersuchten Arten gleich oder ähnlich verhalten; jedoch thun das zweifellos nicht sämmtliche im Wasser vorkommende Spaltpilze. Rosenberg übertrug eine Reihe von Mikroorganismen, welche er aus Mainwasser gezüchtet hatte, in sterilisirtes destillirtes Wasser; während sich die meisten Arten in kurzer Zeit stark vermehrten, starben drei darin rasch ab.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass die meisten Mikrophyten, welche im Boden u. s. w. gefunden werden, welche also an eine mässige Feuchtigkeit und an ein concentrirtes Nährmaterial gewöhnt sind, mit so diluirtem Nährmaterial, wie es das reine Wasser bietet, nicht auszukommen vermögen.

Die in dem Wasser vorkommenden organischen Substanzen lassen sich der absoluten Menge nach nicht immer mit Sicherheit bestimmen. Man darf zumal bei der häufig angewandten Chamäleonprobe aus den reducirten Mengen Kaliumpermanganats nur mit einer gewissen Vorsicht auf grössere oder kleinere Mengen vorhandener organischer Substanzen schliessen.

Die durch Mikroorganismen veranlassten Zersetzungen der letzteren bedingen zuweilen, dass ein Wasser, nachdem es einige Tage mit den darin enthaltenen Bakterien gestanden hat, mehr Kaliumpermanganat reducirt, als das entsprechende frische Wasser.

---

[1]) Manuel pratique d'analyse bactériologique des eaux. Paris 1891, p. 156 — 161.

Einschlägige Beobachtungen sind von Brunner und Emmerich, Schöttler, Moser sowie Roth und Anderen gemacht worden.

Bei den Versuchen von Roth betrug z. B. im Beginn der Untersuchung das zur Oxydation erforderliche Kaliumpermanganat 3,0 mg auf 100 ccm, nach 10 Tagen hingegen waren 4,0 mg auf 100 ccm erforderlich.

Ferner kommt für die Bakterien nicht allein die Quantität, sondern auch die Qualität der Nährstoffe in Betracht. Während z. B. der von Heraeus beobachtete Bacillus aus Ammoniumcarbonat den zu seiner Entwickelung nothwendigen Kohlenstoff zu entnehmen vermag, sind für andere Organismen complicirte organische Verbindungen erforderlich. Jedoch bestehen auch unter diesen bezüglich ihrer Assimilationsfähigkeit Unterschiede, und zwei Wässer, welche den gleichen Kalipermanganatverbrauch zeigen, können als Nährböden für die Mikroben gewaltig verschieden sein.

Von Einfluss auf die Assimilation von Nährstoffen ist zweifellos auch die Temperatur. Es giebt viele Organismen, welche, eine bestimmte niedere Temperatur vorausgesetzt, bei gutem Nährmaterial sich vermehren und bei schlechten Nährstoffen absterben; erhöht man aber die Temperatur, so wird der nachtheilige Einfluss der schlechten Nahrung durch die Wärmezufuhr aufgehoben und es findet eine reichliche Zunahme statt.

Anspruchsvoll bezüglich des Nährmaterials sind im Allgemeinen die pathogenen Bakterien, z. B. die Erreger der Cholera und des Typhus. Ohne auf die später zu erörternden Verhältnisse hier näher einzugehen, sei nur erwähnt, dass das Absterben um so langsamer erfolgt, je unreiner das Wasser ist, also je mehr gelöste Stoffe es enthält. Es geht das aus den Angaben von Nicati und Rietsch, von Frankland, Hueppe u. A. hervor. Rob. Koch hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Cholerabacillen in stark verdünnter Bouillon nicht mehr wachsen. Bolton versetzte 10 ccm möglichst reinen destillirten Wassers mit verschiedenen Mengen von Bouillon und fand, dass Cholerabacillen sich erst bei Zusatz von ungefähr 0,25 ccm, d. h. 40 Theilen organischer Substanz auf 100000 Theile Wasser, Typhusbacillen bei einem Zusatz von circa 0,05 ccm der Bouillon, d. h. 6,7 Theilen organischer Substanz auf 100000 Theile Wasser, vermehrten. Trenkmann zeigte, dass schon ein geringer Zusatz von Schwefelnatrium und Kochsalz ein rasches Absterben der Cholerabacillen verhindert.

Aus den angeführten Ermittelungen darf man den Schluss ziehen, dass für einige Organismen, welche in den natürlichen Wässern häufig gefunden werden, schon

ein Minimum von organischer Substanz und von Salzen unter sonst günstigen Bedingungen, z. B. genügend hoher Temperatur, zur erheblichen Vermehrung ausreicht, dass aber für andere Bakterien, unter diesen die des Typhus und der Cholera, ein relativ hoher Betrag guten Nährmaterials erforderlich ist, wenn ein ausgiebiges Wachsthum eintreten soll.

Anknüpfend an die Ernährungsverhältnisse der Mikroorganismen mögen einige wenige Bemerkungen über einzelne der wichtigsten Veränderungen gestattet sein, welche manche Bestandtheile des Wassers und des Bodens unter der Einwirkung von Spaltpilzen erleiden.

Früher glaubte man, dass die Mineralisirung der organischen Substanzen ausschliesslich auf directer Einwirkung des Luftsauerstoffs beruhe. Durch die Untersuchungen einer Reihe von Forschern ist indessen festgestellt, dass die Zerlegung vieler organischer Substanzen unter Mitwirkung von Mikroorganismen stattfindet. Auch die Oxydation des Ammoniaks und der salpetrigen Säure im Boden und Wasser, sowie andererseits die Reduction der Salpetersäure sind den Bakterien zuzuschreiben.

Zuerst sprach Alex Müller[1]) die Vermuthung aus, dass Ammoniak durch organisirte Fermente in Salpetersäure übergeführt würde, und machte mehrere darauf bezügliche Experimente; dann wiesen Schlösing und Müntz[2]) nach, dass durch Einleiten von Chloroformdämpfen in eine Erdprobe die Nitrification, welche in derselben stattfand, aufgehoben wurde. Dieselbe Erscheinung trat ein, als sie die Erde längere Zeit auf 100° C. erhitzten. Sobald sie aber dieser Erde eine an Mikroorganismen reiche Flüssigkeit zusetzten, begann die Bildung der Salpetersäure von Neuem.

Zu ähnlichen Resultaten bei nicht wesentlich verschiedener Versuchsanordnung gelangten Warrington[3]) und Soyka[4]).

Emich[5]) schüttelte Schmutzwasser 14 Tage lang täglich sechs Stunden mit Luft, ohne dass dadurch die Oxydation beschleunigt wurde. Kochte er das Wasser, so hörte jede Oxydation auf. Nach Zusatz einer geringen Menge stark verunreinigten Wassers trat dieselbe wieder ein. Einleitung von Ozon erwies sich als einflusslos auf die Verminderung der in dem Wasser vorhandenen organischen Substanzen.

---

[1]) Landwirthschaftliche Versuchsstationen, Bd. 16 und 20.
[2]) Compt. rend., Tom. 77, 80, 84, 86, 89.
[3]) Journ. of chem. Society 1878, 1879.
[4]) Zeitschrift für Biologie 14.
[5]) Zur Selbstreinigung natürlicher Wässer. Monatsh. f. Chemie, 1885, 6.

Aehnliche Versuche stellte Moser[1]) an. Er sterilisirte Wasser durch Zusatz von Sublimat und leitete durch die eine Probe Luft, durch die andere nicht; in gleicher Weise behandelte er nicht sterilisirte Proben. Immer erwies sich die Lüftung als irrelevant, aber ebenso regelmässig zeigten die nicht sterilisirten Proben eine anfänglich starke Abnahme der Oxydationsfähigkeit.

In schlagender Weise bewies auch Uffelmann[2]), dass die Oxydation des Ammoniaks unter Einwirkung von Spaltpilzen stattfindet und dass die Luft als solche bei diesen Vorgängen gar nicht oder doch nur unwesentlich betheiligt ist.

Salkowski[3]) fügte einem Canalwasser Chloroform hinzu, es stellte sich heraus, dass die Zerlegung der organischen Substanzen sistirt wurde. Als er einen Theil des Wassers mit Nährgelatine mischte, kamen Bakterien, welche vor dem Chloroformzusatz sehr zahlreich in dem Wasser vorhanden gewesen waren, nicht mehr zur Entwickelung. Das Chloroform hatte sie zum Absterben gebracht und damit zugleich die weitere Zersetzung verhindert.

Adametz[4]) gelang es, drei Bakterien und einen Kokkus zu isoliren, welche Salpetersäurebildung bewirken.

Den aus den obigen Versuchen sich ergebenden Ansichten entgegen steht die Auffassung von A. Frank[5]), welcher darzulegen sucht, dass nicht die Mikroorganismen, sondern der Boden als solcher die Nitrification bewirke. Landolt[6]) widerspricht dem und zeigt, dass Nitrite und Nitrate nur bei Anwesenheit von Mikroorganismen entstehen.

Gegen einen Theil der erwähnten Arbeiten und den aus ihnen gezogenen Schlussfolgerungen liessen sich gegründete Bedenken erheben. Allen Zweifeln über die Existenz nitrificirender Organismen ist indessen durch die classischen Arbeiten Winogradsky's[7]) ein Ende gemacht. Dieser Autor zeigte, dass ein bestimmtes, nur auf anorganischen Substanzen züchtbares Mikrobion, Nitrosomonas genannt, die Umwandlung des Ammoniaks in sal-

---

[1]) Ueber die organischen Substanzen des Mainwassers bei Würzburg. Ein Beitrag zur Frage der Flussverunreinigung. Würzburg 1887.

[2]) Oxydation des Ammoniaks in Wasser und Boden. Arch. f. Hygiene 4.

[3]) Ueber Oxydationsvorgänge im Wasser und die Beschaffenheit der Abwässer der Rieselfelder. Deutsche Med. Zeitung 1887, Nr. 1 und 2.

[4]) Untersuchungen über die niederen Pilze der Ackerkrume. Leipzig 1886.

[5]) u. [6]) Ueber die Mikroorganismen des Erdbodens und über die chemischen Umsetzungen im Boden unter dem Einflusse kleiner Organismen. Tageblatt der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Berlin 1886.

[7]) Ann. de l'inst. Pasteur, 1890 u. 1891 u. Arch. d. sciences biologiques publ. p. l'inst. imp. de méd. expér. à St. Pétersbourg, Tom. I, p. 127.

petrige Säure bewirkt, und dass ein anderes ähnliches Bacterium Nitrobacter die Nitrite in Nitrate verwandelt.

Andererseits hat man auch Bakterien gefunden, welche unter gewissen Umständen die Salpetersäure zu zerlegen vermögen; so kann nach den Untersuchungen von Gayon und Dupetit[1]) durch *Bact. denitrificans* α und β der Sauerstoff des Salpeters, sofern Luftsauerstoff nicht zur Verfügung steht, auf die organischen Substanzen übertragen werden.

Heraeus[2]) wies nach, dass einige Bakterienarten eine oxydirende, andere eine reducirende Wirkung ausüben; er fand ferner, dass bei Anwesenheit von viel organischer Substanz zuerst eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure stattfand. Wenn aber nach einiger Zeit andere Bakterienarten die Oberhand gewonnen hatten, wurde die gebildete salpetrige Säure wiederum zu Salpetersäure oxydirt.

Wollny[3]) untersuchte, inwieweit die Kohlensäurebildung bei der Verwesung der organischen Bestandtheile des Bodens durch Mikroorganismen bedingt wird, und fand, dass 96 bis 99 Proc. der gesammten Kohlensäureproduction verschwand, wenn er Bodenproben entweder durch Erhitzen oder durch Hinzufügen von Sublimatlösung sterilisirte. Es steht mithin auch dieser Vorgang mit der Lebensthätigkeit niederer Organismen im Zusammenhang.

Nach Prazmowsky vermag *Vibrio rugula* und *Bac. amylobacter* die Cellulose anzugreifen und zu zerlegen.

Cohn[4]) wies nach, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit der Buttersäurebacillus in den Abflusswässern der Zuckerfabriken die stickstofffreien organischen Verbindungen zerlegt.

Wir haben absichtlich nur einen sehr geringen Theil der hierher gehörigen Arbeiten erwähnt; die angeführten dürften jedoch genügen, um darzuthun, dass den Mikroorganismen eine grosse Rolle bei der Zerlegung complicirter Verbindungen zukommt und dass sie einen nicht unwesentlichen Antheil an den Vorgängen haben, welche man mit Selbstreinigung des Bodens und des Wassers bezeichnet.

---

[1]) Recherches sur la réduction des nitrates par les infinement Petits. Nancy 1886.

[2]) Heraeus: Ueber das Verhalten der Bakterien im Brunnenwasser, sowie über reducirende und oxydirende Eigenschaften der Bakterien. Zeitschrift für Hygiene, I.

[3]) Untersuchungen über die Zersetzung der organischen Substanzen. Journal f. Landwirthschaft 34, 1886.

[4]) Die Ergebnisse der amtlichen Verhandlungen über die Reinigung der Abflusswässer aus Rohzuckerfabriken 2, 1884/85.

B. Die Anzahl der in verschiedenen Wässern gefundenen Bakterien und Gehalt dieser Wässer an Nährsubstanzen.

Einige Zahlenreihen mögen darlegen, wie sich der Gehalt verschiedener Wässer an den gewöhnlich darin vorkommenden Substanzen zu der Anzahl der Mikroorganismen stellt. Die Neuheit der ganzen Doctrin und die Zerstreuung des Materials in der Literatur veranlasst diese Zusammenstellung. Der Leser möge sich dann aus dem Gegebenen selbst sein Urtheil bilden.

I.

Bakteriol. und chem. Analyse einiger mit der Berliner Rieselanlage in Zusammenhang stehender Wässer[1].

Entnahmestelle Zeit der Untersuchung: Januar 1883.	Entwickelungsfähige Keime im Cubikcent.	Theile in 100 000 Theilen				
		z. Oxydation erforderl. Kaliumpermang.	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure	salpetrige Säure
Spüljauche aus dem Druckrohr in Falkenberg . . .	38 000 000	22,12	8,44	23,43	0,25	0
Nördlicher Sielgraben . .	87 000	4,46	1,60	18,46	2,12	0,15
Südlicher Sielgraben, dicht über der Mündung desselben in die Wuhle . .	409 000	4,28	1,80	18,46	1,30	0,02
Wuhle, nach Einmündung des Sielgrabens	55 000	5,69	1,44	14,91	0,47	0
Grenzgraben bei Austritt aus dem Rieselterrain .	210 000	3,99	1,42	14,20	0,33	0,07
Grenzgraben an der Mündung in den Rummelsburger See	80 000	2,68	0,56	6,39	0,08	0
Rummelsburger See, 40 Schritt unterhalb der Münd. des Grenzgrabens	32 000	2,72	0,028	2,13	0	0
Rummelsburger See bei den Eiswerken	43 000	3,44	0,010	2,13	0	0
Spree, oberhalb Köpenicks	82 000	2,77	0,011	2,13	0	0
Spree, 200 Schritt oberhalb der Wuhlemündung . .	115 000	2,59	0,008	2,13	0	0
Wuhle, 200 Schritt oberhalb ihrer Mündung . .	52 000	2,59	1,04	9,33	0	0
Spree, 200 Schritt unterhalb der Wuhlemündung . .	118 000	2,62	0,018	2,13	0	0
Stralauer Wasserwerke vor der Filtration . .	125 000	2,68	0,011	2,13	0	0
Stralauer Wasserwerke nach der Filtration .	120	2,50	0,004	1,99	0	0

[1]) Bericht d. Deputation f. d. Verwaltung d. Canalisationswerke 1./4. 1882 bis 31./3. 1883. Berlin. Berichterstatter Geheimr. R. Koch und Prof. Tiemann.

II.

Die innerhalb eines Jahres im unfiltrirten Wasser des Stralauer und Tegeler Werkes, sowie im filtrirten Leitungswasser vorhandenen Mikroorganismen, der Chlorgehalt und die Mengen von Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der organischen Substanz in 100 ccm Wasser erforderlich waren[1]).

Zeit der Unter-suchung	Stralau			Tegel			Leitungswasser des Hauses Wilhelmstr. 75		
	Mikroorganismen im Cubikcent.	Milligramme Kaliumpermanganat	Chlor	Mikroorganismen im Cubikcent.	Milligramme Kaliumpermanganat	Chlor	Mikroorganismen im Cubikcent.	Milligramme Kaliumpermanganat	Chlor
1888									
3. April .	9 400	2,27	1,775	620	1,83	1,59	18	1,64	1,77
16. „ .	5 600	3,19	1,33	420	2,11	1,59	46	1,67	1,42
1. Mai . .	1 400	3,06	1,775	88	2,14	1,59	66	1,67	1,59
15. „ . .	5 400	2,89	1,775	72	1,41	1,59	25	1,19	1,59
1. Juni . .	110 000	2,85	2,130	48	1,46	1,77	22	1,49	1,77
15. „ . .	14 000	2,98	2,307	77	1,79	1,59	48	1,46	1,77
1. Juli . .	10 200	2,13	2,307	13	1,58	1,77	65	1,16	1,59
16. „ . .	89	2,22	2,574	42	1,53	1,42	25	1,20	1,51
1. August .	1 632	3,15	2,791	23	2,14	1,57	43	1,77	1,59
15. „ .	2 800	2,76	2,928	38	2,08	1,42	56	1,56	1,59
4. Septbr. .	10 400	2,93	2,928	52	1,89	1,49	131	1,53	1,49
15. „ .	14 500	2,59	3,195	48	1,77	1,42	48	1,27	1,41
1. October	8 400	2,32	3,195	14	1,63	1 59	12	1,39	1,59
15. „	290	2,31	3,017	16	1,63	1,42	16	1,38	1,42
1. Nov. . .	144 000	2,86	3,017	14	1,79	1,42	6	1,49	1,42
15. „ . .	12 870	2,73	2,662	28	1,79	1,59	92	1,49	1,59
1. Decbr. .	220	2,92	2,662	25	1,79	1,59	12	1,53	1,42
15. „ .	3 600	2,33	2,307	52	1,81	1,59	15	1,56	1,59
1889									
2. Januar .	18 500	1,98	2,041	56	1,70	1,50	21	1,53	1,59
16. „ .	14 000	2,03	2,307	19	1,63	1,77	8	1,28	1,77
1. Februar	12 500	2,10	2,485	160	1,58	1,42	7	1,17	1,59
15. „	128 000	2,15	2,662	72	1,35	1,10	123	1,61	1.77
1. März . .	190 000	2,10	2,488	68	1,24	0,88	110	1,19	1,77
15. „ . .	105 000	2,10	2,130	4500	1,31	1,24	69	1,54	1,77

[1]) Proskauer, Zeitschrift für Hygiene 9, 103.

III.

Bakteriologische und chemische Analyse des Spreewassers von der Oberbaumbrücke (Eintritt der Spree in Berlin) bis Sacrow (Potsdam[1]).

17. Untersuchung 17. November 1886.

Witterung: Tagesmittel 6,8°. Vorhergehende Tage Regen.
Spreewasserstand: Oberbaumbrücke 2,35 m. Dammmühlen: Oberwasser 2,30 m, Unterwasser 0,80 m.

Nummer	Entnahmestelle	Rückstand	Kalk	Ammoniak	Oxydirbarkeit ($KMnO_4$)	Chlor	Anzahl der aus 1 ccm Wasser in Gelatine entwickelten Keime
		Milligramme in 100 ccm Wasser					
1	Oberbaumbrücke . .	17,0	8,37	0,025	1,64	2,59	8 100
2	Janowitzbrücke . . .	16,5	—	0,025	1,49	2,48	7 800
3	Friedrichsbrücke . .	18,0	5,00	0,025	1,58	2,41	15 300
4	Ebertsbrücke	18,5	4,44	0,025	1,58	2,48	8 400
5	Marschallbrücke . .	18,0	5,85	0,02	1,69	2,48	6 100
6	Moltkebrücke	19,5	6,27	0,025	1,49	2,48	5 800
7	Moabiterbrücke . . .	22,0	—	0,025	1,66	2,30	41 400
8	Hafenplatz	17,0	5,95	0,10	2,01	2,59	198 000
9	Lichtensteinbrücke .	18,0	—	0,05	1,58	2,59	35 100
10	Ruhlebener Schleuse .	20,0	6,27	0,075	1,78	2,77	252 000
11	Spandau	20,0	5,00	0,075	1,95	2,77	167 200
12	Pichelsdorf	20,0	5,00	0,075	1,64	2,77	90 200
13	Gatow	23,0	6,27	0,075	1,64	2,93	9 000
14	Cladow	21,5	5,85	0,025	1,64	2,93	6 300
15	Sacrow	19,5	6,69	0,025	1,52	2,93	3 900

20. Untersuchung 5. Januar 1887.

Witterung: Tagesmittel — 3,4°.
Spreewasserstand: Oberbaumbrücke 2,22 m. Dammmühlen: Oberwasser 2,20 m, Unterwasser 0,84 m.

Nummer	Entnahmestelle	Rückstand	Kalk	Ammoniak	Oxydirbarkeit ($KMnO_4$)	Chlor	Anzahl der aus 1 ccm Wasser in Gelatine entwickelten Keime
1	Oberbaumbrücke . .	19,0	5,87	0,03	1,61	2,57	2 000
2	Janowitzbrücke . . .	18,5	6,59	0,025	1,64	2,30	9 800
3	Friedrichsbrücke . .	18,0	6,24	0,03	1,76	2,39	9 200
4	Ebertsbrücke	19,0	8,75	0,03	1,69	2,30	14 300
5	Marschallbrücke . . .	19,5	5,15	0,05	1,61	2,30	6 500
6	Moltkebrücke	20,0	5,51	0,05	1,79	2,30	8 600
7	Moabiterbrücke . . .	20,5	5,87	0,05	1,91	2,30	12 800
8	Hafenplatz	21,0	5,87	0,075	1,81	2,57	63 000
9	Lichtensteinbrücke .	18,5	6,59	0,10	1,76	2,39	38 800
10	Ruhlebener Schleuse .	22,0	—	0,075	1,69	2,57	32 600
11	Spandau	16,0	5,15	0,075	1,85	2,57	33 700
12	Pichelsdorf	21,0	6,95	0,05	1,64	2,30	30 700
13	Gatow	21,0	6,24	0,075	1,61	2,57	12 200
14	Cladow	21,0	6,59	0,075	1,44	2,39	10 600
15	Sacrow	21,5	5,87	0,05	1,76	2,64	6 600

[1]) Dr. Georg Frank. Die Veränderungen des Spreewassers innerhalb und unterhalb Berlins in bakteriologischer und chemischer Hinsicht. Zeitschrift für Hygiene 3, 381 und 387.

IV.

Bakteriengehalt und chemische Analyse von Brunnenwässern in Belgard. Zeit der Untersuchung: die Sommermonate[1]).

		Milligramme in 100 ccm					1883		1886	
		Ammoniak	Chlor	Salpetersäure	salpetrige Säure	Abdampfrückstand	Kaliumpermanganatverbrauch	Keimzahl im Cubikcentimeter	Kaliumpermanganatverbrauch	Keimzahl im Cubikcentimeter
Leitungswasser aus Leitznitz und Strille	I.	0	Spur	Spur	Spur	50	1,76	3 300	1,6	1 600
	II.	0	„	„	„	50	1,76	2 800	1,6	2 000
	III.	0	„	0	„	125	1,00	1 000	1,2	2 400
	IV.	0	„	0	„	100	1,60	1 500	1,4	27 000
	V.	0,05	„	0	0,025	100	1,60	3 800	1,6	26 000
Leitznitzwasser .		0	„	Spur	Spur	50	1,60	24 000	—	—
Schlecht verschlossene Brunnenkessel von fünf Tiefbrunnen	I.	0	3,50	0,05	0,012	50	1,60	13 200	1,6	5 000
	II.	0	3,50	0,011	0,05	55	1,09	40 000	2,0	6 000
	III.	0,20	4,00	m. a. 0,40	m. a. 0,40	76	1,20	74 800	1,0	200 000 800 000
	IV.	m. a.[2]) 0,20	4,0	m. a. 0,40	m. a. 0,40	78	1,32	75 000	3,0	3 080 67 000
	V.	0	0,50	Spur	Spur	48	0,76	5 700	—	—
Flachbrunnen	I.	0,30	3,50	0,05	0,012	185	3,80	4 500	3,6	67 000
	II.	0,05	4,00	0,05	0,025	140	1,20	4 500	1,6	22 000
	III.	0,20	3,50	0	0,025	155	1,50	5 000	2,4	16 000
	IV.	1,00	4,00	0,025	0,025	225	3,68	9 000	3,6	9 600
	V.	1,00	4,00	0,50	0,50	170	3,64	9 300	3,8	1 800
	VI.	0,20	3,00	0,10	0,05	100	3,00	10 000	3,4	80 000
	VII.	m. a. 0,20	4,00	Spur	Spur	75	1,20	12 000	2,4	8 000
	VIII.	0,10	0,50	0,05	0,012	125	1,90	15 000	3,0	2 000
	IX.	0,20	3,00	0,15	0,10	225	3,00	18 000	3,0	5 000
	X.	0,40	3,50	Spur	Spur	150	4,00	23 000	4,0	32 000
	XI.	0,20	4,00	„	m. a. 0,40	226	4,55	23 000	5,0	140 000
	XII.	0,20	3,5	0,10	Spur	160	3,00	30 000	3,6	3 000
	XIII.	m. a. 0,20	4,00	m. a. 0,40	„	500	2,60	35 000	3,0	5 000
	XIV.	0	3,00	0,05	0,075	155	1,80	35 000	1,8	50 000
	XV.	Spur	0,50	Spur	Spur	100	2,56	7 800	—	—
	XVI.	m. a. 0,20	4,0	m. a. 0,40	m. a. 0,40	80	1,20	130 000	—	—

[1]) Emanuel Roth, Bakteriologische Trinkwasser-Untersuchungen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin 1885, 43. Bd., 2. H. u. 1887, 47. Bd., 1. H.

[2]) m. a. = mehr als.

V.

Keimzahl, Kochsalz- und Salpetersäuregehalt von 119 Brunnen des Kreises Höchst a. M.

Zeit der Untersuchung: die Wintermonate[1]).

Gehalt an:	Milligramme in 100 ccm	Zahl der Brunnen	Keimzahl pro Cubikcentim.	Gehalt an:	Milligramme in 100 ccm	Zahl der Brunnen	Keimzahl pro Cubikcentim.
Kochsalz	0,1—10	98	216	Salpetersäure	0,1—10	99	214
"	10—20	17	216	"	10—20	16	224
"	20—30	4	145	"	20—30	4	145

Die zur Oxydation der organischen Substanzen erforderliche Menge von Kaliumpermanganát betrug nur viermal mehr als 1 mg auf 100 ccm Wasser.

VI.

De Blécourt[2]) untersuchte im März, April und Juni 1885 83 verschiedene Brunnen Groningens.

Brunnenzahl	Verbrauchte Milligramme Kaliumpermanganat pro 100 ccm	Durchschnittliche Keimzahl im Cubikcentimeter	Maximum im Cubikcentimeter	Minimum im Cubikcentimeter
4	zwischen 6,8 und 6,0 mg	60	193	7
5	" 6,0 " 5,0 "	898	2547	62
8	" 5,0 " 4,0 "	902	1567	16
20	" 4,0 " 3,0 "	1307	6790	55
28	" 3,0 " 2,0 "	1470	4285	21
17	" 2,0 " 1,0 "	975	3475	80
1	0,98 "	338	—	—

Ueber den Befund an Ammoniak, Chlor, salpetriger Säure und Salpetersäure finden sich nur allgemeine Angaben: Spur, schwach, deutlich, stark.

---

[1]) Grandhomme, Der Kreis Höchst a. M. in gesundheitlicher und gesundheitspolizeilicher Beziehung.

[2]) De Blécourt, Quantitatif bacteriologische onderzoekingen over het Groninger grond-en leidingswater. Groningen 1885.

VII.

Fischer fand in Kiel folgende Verhältnisse:

Zahl der Brunnen	Verbrauchte Milligramme Kaliumpermanganat pro 100 ccm	Durchschnittliche Keimzahl im Cubikcentimeter
9	unter 0,5	290
4 bezw.	0,5 — 1,0	820 bezw.
5*	" "	12 700
10	1,0 — 2,0	5 100
5 bezw.	2,0 — 3,0	5 900
6*	" "	25 000
4	3,0 — 5,0	2 340
3	5,0 — 7,4	630

* Die höheren Zahlen im Bakterienbefund sind durch je einen stark bakterienhaltigen Brunnen bedingt.

VIII.

Keimzahl und chemische Analyse einiger Wässer der Stadt Rudolstadt. Zeit der Untersuchung: Juli 1885 und September 1887[1]).

Entnahmestelle	Temperatur	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramme in 100 ccm				
			Kaliumpermanganatverbrauch	Trockenrückstand	Chlor	Salpetersäure	Kalk
Neue Wasserversorgung. Grundwasser der „Grossen Wiese"	10,6	15	0	17,0	0,85	0	5,5
Cumbachquelle (Röhrenbrunnen)	11,5	25	0	24,5	1,10	0	8,8
Schaalaquelle (Quelle mit gemauerter Kammer) . .	10,4	43	0	50,2	1,30	0	16,9
Saale (5 m vom Ufer, 10 cm unter der Oberfläche) . .	22,9	890	2,23	15,4	1,00	0	3,5
ö. Pumpbrunnen als „gut" angegeben, Saalgasse . .	13,2	47 000 } 54 000 }	0,58	108,3	13,10	12,4	29,6
ö. Pumpbrunnen Gymnasium	10,0	86	0,3	164,7	23,4	18,3	34,1
ö. Pumpbrunnen Debrastrasse	9,6	32	0,67	165,0	20,6	12,2	36,9
ö. Pumpbrunnen Untere Mühle	9,6	782	0,05	50,5	3,2	2,2	17,9

Ammoniak fehlte bis auf eine Spur in der Saale und im Brunnen der Saalgasse.

[1]) Aus den Acten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes und des hygienischen Instituts zu Jena.

IX.

Link[1]) untersuchte 47 Brunnen Stettins und erhielt folgende Resultate:

Brunnenzahl	Verbrauchte Milligramme Kaliumpermanganat pro 100 ccm	Durchschnittliche Keimzahl im Cubikcentimeter	Maximum im Cubikcentimeter	Minimum im Cubikcentimeter
1 (3 Beobachtungen)	9,32	18 000	27 400	600
3	zwischen 4,0 und 3,0	1 270	3 240	12
2	„ 3,0 „ 2,0	1 920	1 970	1890
5	„ 2,0 „ 1,0	717	2 070	53
36	unter 1,0	1 036	10 800	24

X.

Keimzahl und chemische Analyse einiger Brunnen Kiels[2]).

Laufende Nr.	Trockenrückstand	Oxydirbarkeit	Ammoniak	Salpetersäure	Chlor	Gesammthärte, Deutsche Härtegrade	Keimgehalt
9	38,75	0,80	0,05	0	2,30	14,3	133
15	—	0,15	Spur	0,84	4,10	19,0	40
20	41,7	0,47	0	3,44	2,73	9,7	1 036
21	66,85	2,062	1,60	0	9,25	21,3	11 000
43	99,5	1,88	0,11	—	—	—	—
23	81,00	2,96	1,25	0	7,57	28,9	120 000
24	84,65	7,44	0,03	0,72	7,90	28,7	880
25	65,33	0,582	0,03	4,73	4,73	21,7	360 000
27	103,0	6,13	0,01	16,88	8,59	26,7	250
36	—	3,529	0,40	21,49	80,96	44,0	7 000
37	—	2,495	0,025	88,78	24,56	62,9	6 400
39	204,25	5,57	0,10	19,92	30,80	38,2	840
40	247,50	3,24	0,01	43,48	22,90	75,5	148

[1]) Beiträge zur bakterioskopischen Wasseruntersuchung. Archiv der Pharmacie 24, Heft 4, 1886.

[2]) Bernh. Fischer, Ueber das Grundwasser in Kiel etc. Zeitschrift für Hygiene und Infection 13, 251.

Nach den im vorigen Abschnitt erläuterten Erfahrungen, welche über die Entwickelung und Vermehrung der Bakterien und ihr geringes Nahrungsbedürfniss vorliegen, war es von vornherein unwahrscheinlich, dass ein genaues Zusammengehen der Anzahl der in den natürlichen Wässern vorkommenden Mikroorganismen mit dem Gehalt der Wässer an gelösten Stoffen bestehen würde.

Die in den obigen Tabellen mitgetheilten Zahlen bestätigen diese Voraussetzung.

Als zuerst die bakteriologische Forschung sich mit der Wasseruntersuchung beschäftigte, war die allgemeine Ansicht, dass die Zahl der Mikroorganismen zu den chemischen Eigenschaften des Wassers in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnisse stehe, dass hohe Keimzahl mit hohem chemischen Gehalt und niedrige Keimzahl mit geringem Gehalt an gelösten Stoffen zusammenfalle. Spätere Untersuchungen ergaben jedoch die Unrichtigkeit dieser Annahme, und Bolton konnte auf Grund seiner des Oefteren erwähnten Versuche die gegentheilige Behauptung aufstellen: „die chemische Beschaffenheit des Wassers kommt für die Zahl der Bakterien nicht in Betracht“.

Zur Zeit neigen die meisten Forscher der Ansicht Bolton's zu, und die Meinung ist weit verbreitet, dass die Zahl der Mikroorganismen über die chemische Beschaffenheit nichts aussagt, dass beide in gar keinem Zusammenhange mit einander stehen.

Ob diese Anschauung die richtige ist, kann man in zweifacher Weise festzustellen suchen, durch Prüfung der in diesem Capitel enthaltenen Zahlenreihen und durch Erwägungen, welche sich an die im vorigen Abschnitt dargelegten Untersuchungen knüpfen.

Bezüglich ihres Nahrungsbedürfnisses lassen sich die Bakterien in zwei grosse Gruppen theilen, von denen die eine diejenigen Organismen umfasst, welche sehr geringe, die andere diejenigen, welche grosse Ansprüche an ihr Nährmaterial stellen. Finden sich nur Bakterien der ersten Gattung in einem Wasser, so wird unabhängig von der chemischen Beschaffenheit — unter sonst günstigen Verhältnissen — eine Vermehrung eintreten, also nach einiger Zeit eine hohe Keimzahl resultiren. Gelangen beide Gattungen in ein Wasser, was gewöhnlich der Fall sein dürfte, so überwiegt im Kampfe um das Dasein die anspruchslosere; das Resultat ist somit dasselbe, wie im ersteren Falle. Es kann sich dabei ereignen, dass im Anfange die anspruchslosen Mikroben, die „Wasserbakterien“, durch die übrigen Mikroorganismen zurückgehalten werden; wenn aber diese in dem schlechten Nährmedium

anfangen zu kränkeln, so drängen sich die genügsamen Wasserbakterien rasch in den Vordergrund.

In den beiden soeben erörterten Fällen ist die Beschaffenheit des Wassers irrelevant. Das beste, reinste Wasser ist für die dominirende Art ein genügendes Nährmaterial; man kann daher aus der Zahl der Organismen keine Schlüsse auf die Menge des vorhandenen Nährmaterials ziehen. Ob die Zahl eine hohe oder niedrige ist, hängt von anderen Einflüssen ab.

Gelangen nur anspruchsvolle Arten in ein Wasser, so ist die chemische Beschaffenheit des letzteren entscheidend. Je mehr und je verschiedenartigere Nährstoffe in einem Wasser vorhanden sind, um so mehr Arten von Organismen und um so mehr Einzelwesen werden sich darin entwickeln können. Die Entwickelung der Mikroben ist in diesem Falle nicht, wie die Vermehrung der eigentlichen Wasserbakterien, unbegrenzt, sie hört vielmehr mit dem Verbrauch des guten Nährmaterials auf.

Scharfe Grenzen zwischen den beiden besprochenen Gruppen von Mikroorganismen lassen sich indessen nicht ziehen; es existiren unzählige Uebergänge, und thatsächlich dürfte es nicht viele Wässer geben, welche nicht mindestens einer darin vorhandenen Bakterienart zusagendes Material zu ausgiebiger Vermehrung bieten. Dazu kommt noch, dass, wie bereits erwähnt, die Temperatur bei der Vermehrung eine bedeutende Rolle spielt. Es giebt z. B. viele Arten von Bakterien, welche in einem relativ schlechten Nährboden sich bei 20° gut vermehren, bei 10° jedoch nicht; bringt man diese Bakterien bei 10° in bessere Nährsubstrate, so gedeihen sie gleichfalls gut. Von zwei sonst gleichen Wässern wird also das höher temperirte eine grössere Bakterienzahl enthalten, als das kühlere Wasser.

Aus den verschiedenen Erläuterungen ergiebt sich, dass die chemische Eigenart der Wässer auf die Artenzahl der Mikroorganismen von Einfluss, auf die Zahl der Individuen jedoch ohne Belang sein wird, sofern die Möglichkeit gegeben ist, dass Mikroorganismen leicht in das betreffende Wasser gelangen, weil dann bestimmt anspruchslose, sich stark vermehrende Wasserbakterien bald eindringen werden.

Sind die Wässer vor dem Eindringen von Keimen gut geschützt, so werden sie um so weniger Bakterien enthalten, je reiner sie sind, vorausgesetzt, dass nicht

sehr anspruchslose Wasserbewohner sich unter den ersten Eindringlingen befunden haben.

Wie stellt sich nun die Beobachtung zu den vorstehenden Deductionen?

Bei der Beantwortung dieser Frage stossen wir auf Schwierigkeiten; denn die Mengen der Bakterien pro Cubikcentimeter, welche in den Tabellen verzeichnet sind, stellen die Resultanten dar aus verschiedenen Bedingungen. In der verzeichneten Mikroorganismenzahl liegt nicht allein der Ausdruck für den Einfluss der chemischen Zusammensetzung, sondern es liegt darin der Ausdruck für die Summe aller Factoren, welche auf die Einführung und Erhaltung der Bakterien einwirken.

Bei einem Canalwasser, bei einem Fluss- und Seewasser ist die Bedeutung der chemischen Beschaffenheit verschwindend gering gegenüber dem unberechenbaren und grossen Einfluss, welchen allerlei Zufälligkeiten, z. B. die Zuströmung von bakterienhaltigem Schmutzwasser, von Oberflächenwasser u. s. w., auf Art und Zahl der Bakterien ausüben. Der Bakteriengehalt der Quellen ist vor Allem von der mehr oder minder grossen Wirkung der Bodenfiltration abhängig.

Die See-, Fluss- und Quellwässer sind daher von vornherein von der Besprechung auszuscheiden.

Somit bleiben einzig die Brunnen zur Lösung der Frage, und es ist zu entscheiden, ob diese für den gedachten Zweck geeignet sind.

Die aufgeführten Kesselbrunnen sind, mit vielleicht wenigen Ausnahmen, als gegen gröbere Verunreinigungen genügend geschützt anzusehen; die Temperatur ihrer Wässer schwankt nur innerhalb geringer Grenzen und die meisten Brunnen werden stetig benutzt, so dass ein mässiger Wasserwechsel darin stattfindet. Die Factoren, auf welche es bezüglich der Menge der in einem Wasser enthaltenen Bakterien hauptsächlich ankommt, sind somit im grossen Ganzen als gleichartig anzusehen und nicht so wechselnd, dass nicht eine Vergleichung mit Rücksicht auf den chemischen Befund Aussicht auf Erfolg bietet. Am meisten dürfte noch die Benutzung der Brunnen differiren, welche aber bei Vergleichung von Brunnengruppen ausgeglichen wird.

Für die Entscheidung der vorliegenden Frage würde die bakteriologische Bestimmung nach völligem Auspumpen der Brunnen absolut unbrauchbar gewesen sein, weil unter diesen Umständen die filtrirende Wirkung des Bodens und nicht die Einwirkung der chemischen Beschaffenheit des Wassers zur Anschauung ge-

kommen wäre. Besser wäre es gewesen, wenn sämmtliche Brunnen vor der Untersuchung eine bestimmte, gleich lange Zeit nicht benutzt worden wären, eine Bedingung, die allerdings schwer zu erfüllen sein dürfte.

Von den anorganischen Stoffen interessiren in erster Linie die Calcium- und Magnesiumsalze; leider finden sich darüber nur bei wenigen Autoren Angaben; etwas mehr Rücksicht ist auf die Trockensubstanz genommen. Da diese zum grössten Theil aus anorganischen Stoffen besteht, so kann sie um so mehr mit herangezogen werden, als es sich hier nur um annähernde Werthe handelt.

Mainz.			Kiel.		Belgard.	
Milligramme Trockenrückstand in 100 ccm	Brunnenzahl	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter	Brunnenzahl	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter	Brunnenzahl	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter
0 — 50	10	61	5	1 735	4	zwischen 4500 und 130 000
50 — 100	32	261	7 bezw. 8	3 300 63 000	3	
100 — 150	26	250 }	13	3 565	5 }	
150 — 200	1	12 }			3 }	
200 — 500	1	46	4	1 935	1	

Hanau.

Brunnenzahl	Milligramme Trockenrückstand in 100 ccm	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter	Brunnenzahl	Härtegrade	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter
8	0 — 50	206	3	0 — 10	145
16	50 — 100	273	17	10 — 20	183
4	100 — 150	213	7	20 — 30	200
1	203	140	1	40 — 50	1800
			1	50	90

Stettin.

Brunnenzahl	Härtegrade	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter
1	0 — 10	536
30	10 — 20	1695
14	20 — 30	1910
1	30 — 40	720
2	40 — 50	80
1	50 — 60	93

Höchst.

Brunnenzahl	Härtegrade	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter
8	0 — 10	120
90	10 — 20	240
21	20 — 30	228

Auf Prof. Körber's Veranlassung sind 60 Brunnen Dorpats einer genauen chemischen und bakteriologischen Untersuchung unterzogen durch die Herren Brasche, Zimmermann und Seegrön (Dorpater Dissertationen 1893). Wenn wir die Resultate dieser an sich hoch interessanten Versuche nicht anführen, so hat das darin seinen Grund, dass die Brunnenverhältnisse Dorpats wohl kaum mit denen einer anderen Stadt in Vergleich gebracht werden können. Die Dorpater Brunnen sind zum grössten Theile nichts Anderes als Schmutzlöcher, Pfützen, denen in der krassesten Weise der Schmutz direct zugeführt wird. In der Annenhöf'schen Strasse z. B. befindet sich ein Brunnen, welcher enthält auf 100 000 Theile 401 Theile Trockenrückstand, 3,0 Ammoniak, 6,8 Salpetersäure, 140 Chlor. Er erfordert zur Oxydation der organischen Substanzen 8 Theile Kaliumpermanganat und führt im Cubikcentimeter 93 000 Bakterien.

Betrachtet man die in den Tabellen der vorhergehenden Seiten aufgeführten Einzelzahlen, so ergiebt sich, dass regelmässige Beziehungen zwischen Kalk- und Keimgehalt nicht obwalten. Bald ist eine hohe Bakterienzahl mit hohem Trockenrückstand vereint, bald findet sich eine niedrige Keimzahl bei geringer Härte, dann wieder geringe Härte mit hohem Gehalt an Bakterien u. s. f.

Betrachtet man die vorstehenden Durchschnittswerthe des Trockenrückstandes bezw. der Härte, so stellt sich heraus, dass die Grösse des Trockenrückstandes keine durchschlagende Einwirkung auf den Keimgehalt ausübt. Jedoch fällt regelmässig der niedrigste durchschnittliche Trockenrückstand mit der niedrigsten durchschnittlichen Keimzahl zusammen. Nimmt man aber die höchsten Befunde an Härte bezw. Trockensubstanz aus den sechs vorstehenden Tabellen, so ergiebt sich eine Durchschnittszahl für die Bakterien, welche der Bakterienzahl der niedrigsten Gehalte an Kalksalzen bezw. Trockenrückstand sehr nahe steht und welche erheblich niedriger ist, als die Bakterienzahl für die mittleren Gehalte an festen Substanzen.

Im Einzelfalle lässt sich weder ein Schluss auf den Trockengehalt aus der Zahl der Bakterien, noch umgekehrt ziehen.

Zwei Substanzen, welchen man als Producten der regressiven Metamorphose eine grosse Bedeutung beilegt, sind das Ammoniak und die salpetrige Säure. Jedoch sind dieselben gewöhnlich in so geringen Mengen im Wasser vorhanden, dass quantitative Angaben selten gemacht werden. Aus unserem Material liegen nur für Kiel gute Angaben vor, welche die völlige Unabhängigkeit der Bakterienzahl von den beiden Körpern darlegen.

Für den Gehalt an Chloriden und an Salpetersäure lässt sich, wie sowohl die Tabellen — Mainz, Rudolstadt, Kiel — als auch die Zusammenstellung der Durchschnittswerthe zeigen, kein Einfluss auf die Bakterienzahl nachweisen.

Den organischen Substanzen hat man bei den hier in Betracht zu ziehenden Untersuchungen von jeher besondere Beachtung geschenkt, weil sie als das hauptsächlichste Nährmaterial der Spaltpilze angesprochen werden.

Beziehungen zwischen der Anzahl der Bakterien und der Menge der organischen Stoffe im Wasser aufzufinden, bietet desswegen besondere Schwierigkeiten dar, weil weder eine genaue quantitative Bestimmung ihrer Gesammtmenge ausführbar ist, noch die gefundenen Substanzen gleichwerthige Nährmaterialien für die Mikroorganismen darstellen. Man kann daher nur prüfen, ob Beziehungen zwischen den durch die organischen Stoffe des Wassers reducirten Kaliumpermanganatmengen und der Anzahl der vorhandenen Bakterien zu constatiren sind.

Wenn man bei dem Vergleich von Einzelzahlen ausgeht, so ergiebt sich absolute Unregelmässigkeit. Unvermittelt stehen hohe und niedrige, den Bakteriengehalt anzeigende Zahlen neben den gleichen Mengen von Kaliumpermanganat. So finden sich z. B. 10 800 und 24 Bakterien bei einem Kaliumpermanganatverbrauch von 0,4 mg, während bei 140 Bakterien im Cubikcentimeter Wasser das eine Mal 8,1, das zweite Mal 0,3 mg Kaliumpermanganat von den organischen Substanzen in 100 ccm Wasser reducirt werden. Fischer fand bei 7,4 Theilen erforderlichen Kaliumpermanganats auf 100 000 Theile Wasser im Cubikcentimeter 800 Bakterien und bei 0,5 Theilen auf 100 000 Theile 360 000.

Auch die Vergleichung grösserer Gruppen an demselben Orte lässt einen prägnanten Unterschied nicht erkennen. Ordnet man die Zahlen nach dem Kaliumpermanganatverbrauch in der Weise, wie dies Seite 551 für Groningen und Stettin, Seite 552 für Kiel geschehen ist, so ergiebt sich, dass die Zahl der Mikroorganismen

nicht wesentlich ansteigt, wenn pro 100 ccm Wasser 1 mg Kaliumpermanganat mehr verbraucht wird. Hanau besitzt 13 Brunnen mit einem Kaliumpermanganatverbrauch unter 1 mg auf 100 ccm Wasser und 15 von 1 mg bis 2 mg; für die ersteren Wässer beträgt die durchschnittliche Bakterienzahl 134, für die letzteren 330, ein Brunnen verbraucht 8,1 mg Kaliumpermanganat und enthält nur 140 Bakterien. Diesen Zahlen stehen die von Groningen und Kiel gegenüber, wo dem Mehr an Kaliumpermanganat ein Weniger an Bakterien entspricht, so dass sich also keine Regelmässigkeit ergiebt.

Etwas anders stellt sich das Ergebniss, wenn man die Städte unter einander vergleicht. Den durchschnittlich höchsten Gehalt an oxydirbaren Substanzen haben Belgard, Kiel und Groningen; ihre Keimzahlen sind ebenfalls die höchsten. Da Belgard auf Torf liegt, so ist nicht ausgeschlossen, dass der eine oder der andere der Humuskörper ein gutes Nährmaterial für die Mikroorganismen abgiebt.

Dann folgen der Bakterienzahl nach die Stettiner Wässer, ihre Oxydirbarkeit ist jedoch geringer, als die der Wässer Hanaus. Mainz und Höchst zeichnen sich wiederum durch ihren niedrigen Keimgehalt, Mainz im Durchschnitt mit 306, Höchst mit 214 Bakterien pro Cubikcentimeter Brunnenwasser aus. Bei Mainz ist in 64 Brunnen dreimal, bei Höchst in 119 Brunnen nur viermal die Grenze von 1 mg Kaliumpermanganat auf 100 ccm überschritten.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass sowohl bei der Einzelbeobachtung als auch bei der Vergleichung von Gruppen an demselben Orte ein Zusammenhang zwischen der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers und der Zahl der darin vorhandenen Bakterien nicht zu constatiren ist; aber diejenigen Orte, deren Wässer die stärksten Reactionen auf organische Substanzen gaben, hatten auch die meisten Bakterien aufzuweisen; diejenigen Städte und Bezirke, deren Wässer nur wenige organische Substanzen enthielten, zeichneten sich im Allgemeinen auch durch geringe Keimzahl aus. Es kommen aber von der letzten Regel Ausnahmen vor (Stettin).

Der Vergleich der experimentell ermittelten Zahlen führt somit zu dem bereits theoretisch deducirten Ergebnisse, dass ein gewisser, wenn auch nicht deutlich ausgesprochener Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Brunnenwässer an Nährstoffen und der Zahl ihrer Bakterien besteht.

Der Zusammenhang zeigt sich darin, dass im Ganzen und Grossen an denjenigen Orten, wo die Wässer geringen

Gehalt an Salzen und organischen Substanzen besitzen, auch wenig Mikroorganismen vorhanden sind. In der Einzelbeobachtung lässt sich jedoch ein Zusammenhang zwischen chemischer Beschaffenheit und Bakteriengehalt nicht erkennen.

Um das Verhältniss der Arten zu den im Wasser vorhandenen Nährstoffen darzulegen, fehlt zur Zeit noch genügend grosses Material.

Getrennt hiervon ist die Frage zu beantworten: Nimmt durch Zufuhr von Nährmaterial die in einem Wasser bereits befindliche Bakterienzahl zu? Von vornherein muss man diese Frage bejahen. Für offene Wässer, Seen, Flüsse etc. lässt sich der Nachweis allerdings nicht beibringen, weil bei Zufuhr guten Nährmaterials, z. B. Oberflächenwasser, Sielinhalt etc. auch grosse Mengen von Bakterien zugeführt werden.

Für einen Brunnen hat Rubner[1]) den experimentellen Beweis erbracht. Er schüttete sterilisirten Fleischextract in „geringer Menge" vorsichtig in einen Brunnen hinein; kurze Zeit nach dem Einschütten hatte sich der Verbrauch an Kaliumpermanganat um etwa 1 bis 2 mg auf das Liter Wasser gehoben; in zwei von drei Versuchen fand noch ein späteres Ansteigen des Kaliumpermanganatverbrauches um weitere 1 bezw. 2 mg statt. Die Keimzahl stieg nicht sofort, sondern nach einigen Tagen von etwa 1000 auf 50 000 bis 170 000 an, hielt sich einige Tage so, verminderte sich dann etwas und blieb ungefähr fünf Wochen — die Versuche sind nicht weiter durchgeführt — auf einer die ursprüngliche Zahl erheblich überragenden Höhe.

Rubner folgert mit Recht, dass bereits eine geringfügige Verunreinigung von Brunnen eine langdauernde Veränderung der Keimzahl hervorruft.

C. Der Einfluss der Temperatur und Jahreszeit auf den Bakteriengehalt des Wassers.

Versuche, die Bakterien durch Kälte zu tödten, sind schon im Jahre 1872 von F. Cohn[2]) ohne Erfolg angestellt worden. Von den späteren Forschern auf diesem Gebiete seien Colemann

[1]) Beitrag zur Lehre von den Wasserbakterien. Archiv für Hygiene 11, 365.

[2]) Beiträge zur Biologie der Pflanzen, Bd. I.

und Mac Kendrick erwähnt[1]). Sie setzten Flaschen mit frischem Urin oder Auszügen aus Fleisch bezw. Pflanzentheilen mehrere Stunden lang einer Kälte von — 23 bis — 62° C. aus. Brachten sie danach die Proben in einen Raum von + 27° C., so trat in allen Fällen Bakterienentwickelung auf; aber je stärker die Kälte gewesen, um so später erschien die aus Mikroorganismen bestehende Trübung. Faulende Flüssigkeiten wurden 100 Stunden lang einer Temperatur von — 84° C. ausgesetzt; als die gefrorene Masse in einen Raum von + 27° C. gebracht wurde, war schon nach wenigen Stunden energische Bewegung zu beobachten. Wiederholtes Aufthauen und Gefrierenlassen war bezüglich des völligen Abtödtens der Mikroorganismen ebenfalls ohne Erfolg.

Pictet und Yung[2]) setzten Reagensgläser mit Bouillon, welche Sporen und Bacillen von Milzbrand und Rauschbrand, sowie zwei andere Arten von Bacillen, ferner zwei Arten von Kokken aus Luft und Wasser enthielten, während 109 Stunden einer Temperatur von — 70° C., dann 20 Stunden lang einer solchen von — 130° C. aus, ohne dass die Lebensfähigkeit der in den Flüssigkeiten vorhandenen Mikroorganismen aufgehoben worden wäre. Dagegen erwies sich Blut, in welchem nur Milzbrandbacillen waren, nicht mehr pathogen, und die lebensfähigen Kokken hatten an Zahl abgenommen. Fritsch hielt sporenlose und sporenhaltige Milzbrandfäden eine Stunde lang bei einer Temperatur von — 100° und 1/4 Stunde lang bei — 111°, ohne dass Form und Wachsthum verändert worden wären. Bei dem mit diesem Material angeblich erzeugten Milzbrand konnte jedoch Fritsch die Milzbrandbacillen im Blute nicht nachweisen[3]). Dass die Cholerabacillen nach Versuchen von Koch bei — 10° entwickelungsfähig bleiben, ist bekannt.

Seitz[4]) hielt Typhusbacillen drei Wochen lang bei einer Temperatur von + 3° und konnte ein fortgesetztes langsames Wachsthum constatiren.

Alle diese Versuche beweisen indessen nur, dass nicht alle der Kälte ausgesetzten Mikroorganismen absterben, nicht aber, dass nicht eine Anzahl der abgekühlten Individuen zu Grunde geht. In einzelnen der erwähnten Experimente deutet sogar die Ver-

---

[1]) Chemical News 1885, Nr. 1341. The mechanical production of cold and the effects of cold upon microphytes.

[2]) Comptes rendus, Tome 98.

[3]) Citirt aus: Wilhelm Koch, Milzbrand und Rauschbrand.

[4]) loc. cit. p. 35.

zögerung des Eintrittes der Trübung auf eine Verminderung der Zahl durch die Kälte hin.

Genauere Angaben über die Kältewirkung wurden von Carl Fränkel[1]) gemacht. Derselbe liess Wasser, dessen Keimgehalt er festgestellt hatte, bei einer Temperatur von — 8 bis — 12° gefrieren und untersuchte nach einigen Tagen, wie viel Bakterien in einem Cubikcentimeter Schmelzwasser sich befanden.

Eine Probe Spreewasser enthielt 6000 Keime im Cubikcentimeter, das zwei Tage alte Eis desselben Wassers enthielt 1200, das neun Tage alte Eis desselben Wassers nur noch 14 Bakterien pro Cubikcentimeter.

Eine andere Probe Spreewasser barg 3300 Mikroorganismen im Cubikcentimeter; drei Tage altes aus demselben Wasser hergestelltes Eis liess aus 1 ccm seines Schmelzwassers nur 20 bezw. 22 Colonien zur Entwickelung kommen. Ein Wasser, welches 500 000 Keime pro Cubikcentimeter enthielt, hatte, als es sechs Tage gefroren war, nur noch 36 000 bezw. 32 000 Bakterien im Cubikcentimeter. Ein anderes Wasser enthielt 4800 bezw. 4200 Keime, fünf Tage gefroren aber nur noch 340 bezw. 430 im Cubikcentimeter. In einem dritten Wasser waren 11 000 bezw. 12 500 Mikroben pro Cubikcentimeter vorhanden; nach sechstägigem Frieren sank die Zahl auf 2400 bezw. 2200.

Aehnliche Resultate hat Prudden[2]) mit Croton- und Hudsonwasser erhalten.

Bordoni-Uffreduzzi[3]) fand, dass etwa 90 Proc. der im Wasser befindlichen Bakterien bei längerem Gefrieren absterben.

Prudden brachte Reinculturen in sterilisirtes Wasser und stellte die so beschickten Reagensröhrchen in einen Kälteapparat, in welchem er sie bei — 1 bis — 10° C. hielt. Dabei ergaben sich unter anderen die folgenden Resultate:

Mikrokokkus prodigiosus

	Zeit	Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren		6300
Gefroren	4 Tage	2970
	37 „	22
	51 „	0

Proteus vulgaris

	Zeit	Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren		8320
Gefroren	18 Tage	88
	51 „	0

[1]) Ueber den Bakteriengehalt des Eises. Zeitschr. f. Hygiene 1, 302.

[2]) On Bacteria in ice and their relation to disease with special reference to the ice supply of New-York. Med. Record. 26. III. 1887, p. 341.

[3]) Die biologische Untersuchung des Eises in seiner Beziehung zur öffentlichen Gesundheitspflege. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde. I. Jahrgang 1887, Bd. II, Nr. 17, S. 489.

Dünner verflüssigender Bacillus aus Crotonwasser

Vor dem Frieren . .	800 000
Gefroren 7 Tage . .	0

Bac. typhi abdominalis

Zeit		Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren. .		unzählig
Gefroren	11 Tage	1 019 403
	27 „	336 457
	42 „	89 796
	69 „	24 276
	77 „	72 390
	103 „	7 348

Bac. fluorescens

Vor dem Frieren . .		unzählig
Gefroren	4 Tage .	571 560
	11 „ .	520 520
	51 „ .	183 040
	65 „ .	10 978
	77 „ .	85 008

Staphylokokkus pyogenes aureus

Zeit		Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren . .		unzählig
Gefroren	18 Tage .	224 598
	20 „ .	46 486
	54 „ .	34 320
	66 „ .	49 280

Die verschiedene Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Arten, sowie die verstärkte Wirkung der länger andauernden Kälte treten in den Zahlen Prudden's deutlich zu Tage.

Bei abwechselndem Gefrieren und Aufthauen des mit Bakterien versetzten Wassers erzielte derselbe Autor ein viel rascheres Absterben. So waren 40 896 Typhusbacillen nach fünfmaligem Wechsel zwischen Gefrieren und Aufthauen getödtet. Der gelbe Traubenkokkus des Eiters hielt diesen Versuch nur viermal aus, obgleich er ursprünglich zu 111 782 Exemplaren in jedem Cubikcentimeter vorhanden gewesen war. Allerdings liess der Experimentator den Inhalt der Röhrchen bei — 20° sehr rasch gefrieren.

Eine noch erheblichere Verminderung der Mikroorganismen konnte erzielt werden, wenn das Wasser bis unter 0° abgekühlt wurde, ohne es gefrieren zu lassen. In einem derartigen Versuche wurde ein Wasser mit 111 782 Staphylokokken des Eiters im Cubikcentimeter 18 Stunden lang bei — 10 bis — 2° C. gehalten. Die Keimzahl war nach der angegebenen Zeit auf 16 400 gesunken, während das Controlgläschen mit erstarrtem Wasser noch 81 940 lebende Kokken enthielt.

Ueber die Ausdauer der Cholerabacillen bei niedriger Temperatur und im Eis sind Angaben gegen den Schluss des Capitels XIV. gemacht.

Es kommt bei der Abtödtung der Mikroorganismen durch Kälte ferner auf die Widerstandsfähigkeit der Mikroorganismen an. So starb eine alte, auf Agar-Agar gezüchtete Eiterkokkencultur,

welche Prudden in Wasser brachte, schon nach 5 bis 6 Tagen ab, während, wie vorstehend angegeben, eine frische Aufschwemmung mindestens 66 Tage lebendig blieb.

Auf den grossen Gehalt des Eises an Mikroorganismen hat zuerst Bischof aufmerksam gemacht.

Umfassende Untersuchungen wurden von C. Fränkel angestellt. Derselbe fand, dass der Gehalt des Berliner aus Verunreinigungen ausgesetzten Seen und Teichen gewonnenen Roheises an Mikroorganismen innerhalb bedeutender Grenzen schwankte, bald waren nur wenige Hunderte, bald mehrere Tausende von Keimen — bis zu 25 000 — im Cubikcentimeter frisch geschmolzenen Eises nachzuweisen.

Eine Wiederholung dieser Versuche wurde von Heyroth[1]) angestellt und führte zu einem ähnlichen Resultat. In 25 Untersuchungen, welche mit 17 in Berlin gebräuchlichen Eissorten vorgenommen wurden, fanden sich dreimal unter 100, achtmal von 100 bis 500, sechsmal von 500 bis 1000, siebenmal von 1000 bis 5000 und einmal 14 400 Keime im Cubikcentimeter Schmelzwasser.

Das aus Brunnenwasser hergestellte Eis, welches eine Gesellschaft in Berlin liefert, enthält durchschnittlich im Cubikcentimeter über 1000 Bakterien, während das Krystalleis aus destillirtem Wasser fast völlig keimfrei ist, da sein Keimgehalt zwischen 0 und 14 Keimen pro Cubikcentimeter schwankt.

Das New-Yorker Eis ist gleichfalls sehr reich an Bakterien, indessen verschieden nach der Entnahmestelle; so enthielt das Eis aus dem Hudsonriver, welcher durch die Abwässer von Albany verunreinigt wird, bis 6 Meilen (engl.) unterhalb dieser Stadt in 153 Proben in dem durchscheinenden Eis 398, in dem sogenannten Schneeeis, d. h. dem weissen, mit Luftblasen durchsetzten Eis 9187 Mikroben, während es in einer Entfernung von 6 bis 50 Meilen unterhalb Albany in dem durchsichtigen Eis 189, in dem lufthaltigen Eis 3693 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter barg. Prudden fand in allen seinen Versuchen die Thatsache bestätigt, dass das klare, luftleere Blockeis sehr viel weniger Keime enthält, als das mit vielen kleinen Luftbläschen durchsetzte weisse Eis. Er nimmt an, dass in den Schnee, welcher zum Theil das weisse Eis bilden hilft, beim Thauen das Schmutzwasser der Umgebung eindringt und ihm zahlreiche Bakterien zuführt. Andererseits wies

---

[1]) Ueber den Reinlichkeitszustand des natürlichen und künstlichen Eises. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 4, 1.

Prudden nach, dass der sehr häufig im Hudson vorkommende *Bac. fluorescens* mit grosser Intensität den im Wasser enthaltenen Luftbläschen zustrebt, er hält jedoch selbst die angegebenen Erklärungen nicht für alle Fälle genügend.

Bordoni-Uffreduzzi untersuchte das in Turin gebrauchte Roheis, welches der Dora entstammt, und entdeckte in demselben zwischen 120 und 3546 Bakterien; er constatirte ferner, dass die Zahl der Mikroorganismen im Eis innerhalb der sechs Monate von Januar bis Juni nicht abnahm. Hiernach scheint es, als ob einzelne Arten von Organismen, worauf bereits Prudden hingewiesen hat, im Eis nach einiger Zeit absterben, andere nicht.

Bordoni-Uffreduzzi brachte grössere Mengen Eis zum Schmelzen und mischte das Schmelzwasser, ungefähr ein Liter, mit einem sterilisirten Glasstabe; er vermied so die Fehlerquelle, welche sich daraus ergiebt, dass in einer kleinen Eisprobe zufällig viele, in einer anderen wenige Mikroben eingeschlossen sind. Seine Resultate waren in der That sehr gleichmässige.

Früher ist das Eis ohne jede Rücksichtnahme auf seinen Keimgehalt sowie auf seine Herkunft benutzt worden. Das darf nicht mehr geschehen. Das gewöhnliche, aus infectionsverdächtigem Wasser dargestellte Roheis ist überall da zu vermeiden, wo es mit der Nahrung oder in Getränken genossen wird. Es ist ferner unbrauchbar für Zwecke der Wundbehandlung. An seiner Stelle soll in diesen Fällen nur aus frisch destillirtem Wasser bereitetes Kunsteis verwendet werden.

Roheis darf direct mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, sofern diese später der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt werden. Jedoch ist die Anwendung des Kunsteises vorzuziehen. Da, wo Nahrungsmittel mit dem Eise überhaupt nicht in unmittelbare Berührung kommen, kann das Roheis unbedenklich benutzt werden.

Von Bedeutung, z. B. für die Versendung von Wasserproben behufs Untersuchung, ist die Frage, ob Wasser, welches bis zur Temperatur des schmelzenden Eises oder doch fast bis zu jenem Grade abgekühlt wird, seinen Keimgehalt verändert.

Wolffhügel und Riedel bestimmten den Bakteriengehalt eines Wassers bei der Entnahme, füllten dasselbe darauf in sterilisirte Kölbchen und packten diese für 1 bis 3 Tage in Eis von 0°. Nachdem die Gefässe aus dem Eise genommen waren, wurde abermals der Keimgehalt bestimmt. Die erzielten Resultate giebt die Tabelle:

Keimzahl bei der Entnahme pro Cubikcentimeter	Aufbewahrung bei 0° Tage	Keimzahl nach der Abkühlung pro Cubikcentimeter
148 (14)	1	126 (6)
150 (11)	1	115 (2)
123 (14)	2	69 (0)
158 (15)	2	101 (0)
123 (9)	3	29 (0)
156 (11)	3	33 (2)

Es hat also entsprechend der Dauer der Abkühlung eine Abnahme der Bakterien stattgefunden, insonderlich haben sich die — in vorstehender Tabelle in Klammern gesetzten — die Gelatine verflüssigenden Mikroorganismen vermindert. Die Versuche Fränkel's lieferten ähnliche Resultate. Miquel (l. c. S. 753) hielt Wasser der Vanne 24 Stunden hindurch bei einer Temperatur von 1,7 bis 4,0° C. Die Bakterienzahl hatte weder zu- noch abgenommen.

Trotzdem giebt es Mikroorganismen, welche sich noch bei einer Temperatur von + 0° vermehren. So sah Forster[1]), dass sein leuchtender Bacillus noch wuchs, wenn die Culturröhrchen in schmelzendem Eis standen. Seine Untersuchungen wurden durch Fischer und Jahn[2]) bestätigt. Diese Forscher fanden ausserdem im Wasser 3, im Boden 9 weitere Mikroben, welche ebenfalls bei 0° gediehen.

Nach Miquel[3]) stieg in einer Probe Seewasser, welche bei 0° gehalten wurde, die Keimzahl von 150 in 24 Stunden auf 520, in 4 Tagen auf 1750 im Cubikcentimeter. Der rothe Bacillus vermehrte sich bei 0° in 72 Stunden von 3 auf 40 Exemplare im Cubikcentimeter eines durch den Boden filtrirten Flusswassers.

Wenn solche Bakterien in einem Wasser vorhanden sind, kann in dem im Eis verpackten Kölbchen eine Bakterienvermehrung statthaben. Da indessen die vorerwähnten Mikroben sich nur sehr langsam entwickeln, so dürfte die praktische Bedeutung nicht gross sein, sofern der Aufenthalt im Eis kurze Zeit währt.

---

[1]) Centralblatt f. Bakter. u. Par. 2, 337 u. 12, 430.

[2]) Centralblatt f. Bakter. u. Par. 4, 90.

[3]) Miquel, Manuel pratique d'Analyse bactériologique des eaux. Paris 1891, p. 23 et 25.

Ueber die Einwirkung höherer Temperaturen auf Mikroorganismen liegt eine grosse Reihe von Beobachtungen vor. Wir führen besonders die Resultate an, welche im Kaiserlichen Gesundheitsamt erhalten worden sind.

In der Arbeit: „Untersuchungen über Desinfection mit heisser Luft“ von R. Koch und G. Wolffhügel kommen die beiden Autoren zu folgenden Schlüssen: „1) In heisser Luft überstehen sporenfreie Bakterien eine Temperatur von wenig über 100° C. bei einer Dauer von 1½ Stunden nicht. 2) Sporen von Schimmelpilzen erfordern zur Abtödtung ungefähr eine 1½stündige Temperatur von 110 bis 115° C. 3) Bacillensporen werden erst durch dreistündigen Aufenthalt in 140° heisser Luft vernichtet“.

Durch eine andere Arbeit: „Versuche über die Verwerthbarkeit heisser Wasserdämpfe zu Desinfectionszwecken“ von Koch, Gaffky und Löffler wurde festgestellt, dass Flüssigkeiten in Gefässen, die in strömenden Wasserdampf von 100° C. gebracht waren, diese Temperatur nach kurzer Zeit annehmen, und dass „Bacillensporen die Temperatur des siedenden Wassers nur wenige Minuten überstehen“.

Spätere Untersuchungen von Globig[1]) haben dargethan, dass es Sporen giebt, welche bis zu sechs Stunden der Einwirkung des strömenden Dampfes, bis zu 10 Minuten der Einwirkung eines Dampfes von 123° zu widerstehen vermögen.

Die nicht sporenbildenden Mikroorganismen sind viel weniger widerstandsfähig. Wie Cohn angegeben, genügt ein längere Zeit fortgesetztes Erwärmen auf 60° C., um das Abtödten derselben zu bewirken. Tyndall fand, dass eine Flüssigkeit sterilisirt wurde, wenn man sie täglich mehrere Stunden auf 60° erhitzte.

Die Sporen wachsen nämlich in der Zeit, während welcher die Wärme nicht so hoch ist, zu Bacillen aus und diese werden dann durch die längere Zeit einwirkende Temperatur von 60° C. getödtet.

Wie die Zahl der Mikroorganismen bei steigender Temperatur abnimmt, lässt sich aus zwei Versuchen Miquel's[2]) ersehen. Nachdem dieser Forscher die Menge der Bakterien im Liter Wasser festgestellt hatte, erhitzte er dasselbe rasch bis auf eine bestimmte Temperatur, erhielt es 15 Minuten lang bei derselben, erhitzte weiter und liess die höhere Temperatur wiederum 15 Minuten andauern u. s. f.

---

[1]) Ueber einen Kartoffelbacillus mit ungewöhnlich widerstandsfähigen Sporen. Zeitschrift für Hygiene 3, 322.

[2]) La semaine médicale, 31 Juillet 1884.

Versuch I		Versuch II	
Temperatur	Bakterienzahl	Temperatur	Bakterienzahl
20° C.	58 000	22° C.	106 000
45	49 500	43	80 000
55	4 200	50	16 500
65	2 600	60	5 000
75	1 200	70	3 400
85	830	80	3 300
95	260	90	1 800
100	420	100	650
Dasselbe Wasser, nachdem es gestanden hatte, bei			
24°		27°	
24 Stunden	310	24 Stunden	330
48 „	14 500	48 „	134 000

Aus diesen beiden Versuchen Miquel's ist ersichtlich, dass nicht alle Bakterien durch dieselbe Temperatur getödtet werden, die eine Art von Spaltpilzen ist gegen Temperatureinflüsse empfindlicher als die andere. Der die Entwickelung am meisten fördernde Wärmegrad, das sogenannte Temperaturoptimum, ist verschieden für die verschiedenen Mikroorganismen; so ist z. B. von den Tuberkelbacillen bekannt, dass sie nur bei Brutwärme üppig gedeihen; andere Bakterien vertragen mittlere Temperaturen (20°), z. B. die Cholerabacillen; wieder andere vermehren sich reichlich noch bei 5° C., während sie bei hohen Temperaturen, z. B. bei Blutwärme, 37° C., nur ein kümmerliches Dasein fristen; zu dieser Gruppe gehören eine nicht unbeträchtliche Anzahl der häufig im Wasser vorkommenden Mikroorganismen.

Miquel[1]) fand einen Bacillus, dessen Temperaturoptimum zwischen 65 und 70° liegt, dessen Wachsthum erst oberhalb 40° beginnt. Dieser Bacillus fehlte in Quellwässern, dahingegen war er in Tagewässern und in dem durch die Pariser Schmutzwässer verunreinigten Seinewasser häufig (1000 im Liter); sehr zahlreich, bis zu 500 im Cubikcentimeter Wasser, wurde er in den Abflüssen aus Cloaken und Aborten angetroffen. Van Tieghem[2]) beobachtete sogar noch bei 74° die Entwickelung eines Mikrokokkus.

[1]) Ann. de l'observat. de Montsouris pour 1881, p. 464 und Annales de Micrographie etc., Tom. I, p. 4 — 10, 1888.

[2]) Zeitschrift für Hygiene 3, 319 — 321.

Auch Cortes und Garrigon[1]) fanden in Sprudelwässern bei 64° lebende Bacillen, und Globig[1]) entdeckte in den oberen Bodenschichten eine grössere Anzahl von Mikroben, welche bei 65° noch kräftig gedeihen.

Was über die Einwirkung der Wärme auf die uns hauptsächlich interessirenden pathogenen Pilze bekannt ist, wird im Capitel XIV. erwähnt werden.

Der nachfolgende von uns angestellte Versuch zeigt, wie verschieden sich die im Wasser und in der Luft vorkommenden Mikroorganismen verschiedenen Temperaturen gegenüber verhalten.

	Temperatur	Einsaat pro Cubikcentimeter	Nach Tagen	Zahl der Colonien pro Cubikcentimeter	Temperatur	Nach weiteren Tagen	Zahl der Colonien pro Cubikcentimeter
Grüner fluorescirender Bacillus aus Wasser .	5°	11 000	10	900 000	—	—	—
Weisser Kokkus aus Wasser	5°	17 000	10	2 000* 5 000	12°	10	500 000
dito	12°	5 000	9	237 000	—	—	—
Gelber Kokkus aus Luft	5°	40 000	10	4 500	12°	3	150 000
Grüner nicht fluorescirender Bacillus aus Wasser	12°	8 000	10	700 000	—	—	—

* An der Oberfläche 2000, am Boden 5000.

Beobachtungen über die Entwickelung von *Mikrok. aquatilis* und *Bac. erythrosporus* bei verschiedenen Temperaturen wurden im Göttinger hygienischen Institut angestellt und bereits S. 528 angeführt. Andere Versuche, allerdings mit Bakteriengemischen angestellt, bringt Heraeus. Nach seinen Angaben enthielt das Wasser der Wiesbadener Leitung bei der Entnahme 16 Keime im Cubikcentimeter, dahingegen 300 Keime, als es acht Tage bei 10° C. gestanden hatte. Brunnenwasser mit 650 Bakterien enthielt nach dreitägigem Stehen bei 10° C. 9000 im Cubikcentimeter; eine andere Probe dieses Wassers mit ebenfalls 650 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter barg nach drei Tagen bei 20 bis 24° Temperatur nicht weniger als 240000 Keime im Cubikcentimeter. Siehe auch S. 529.

---

[1]) Zeitschrift für Hygiene 3, 319 bis 321.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass im Allgemeinen die Vermehrung der Organismen mit der Temperatur, und zwar bis gegen 30 bezw. 40°, ansteigt, dass aber eine Anzahl gerade der im Wasser häufigen Bakterien bei niedrigen Temperaturen, etwa 15°, besser gedeiht.

Was den Bakterienreichthum des in der Natur vorkommenden Wassers bei verschiedenen Temperaturen oder in den einzelnen Monaten angeht, so ist eine Angabe von Bertschinger[1]) von Interesse. Es ist bekannt, dass zur Zeit der Schneeschmelze die Zahl der Bakterien erheblich zunimmt. Bertschinger untersuchte, um die Grösse dieses Factors für den Züricher See festzustellen, das Wasser des Sees vor und während des Zufrierens und nach dem Aufthauen. Die Beobachtung zeigte, dass der zugefrorene See unter der Eisdecke erheblich mehr Keime barg als vorher; während gewöhnlich das Seewasser im Cubikcentimeter zwischen 50 und 300, im Mittel aus 173 Untersuchungen 178 Bakterien enthielt, stieg während der acht Wochen dauernden Eisperiode die Zahl auf 2000 und darüber. Bertschinger will das vorübergehende Ansteigen der Zahl auf den Mangel an Oxydationsvorgängen unter der Eisdecke und das Absterben zahlreicher höherer Lebewesen, also auf bessere Ernährungsverhältnisse zurückführen, ohne indessen Beweise für seine Anschauung zu bringen.

Man kann Bakterien an andere als ihnen ursprünglich zusagende Temperaturen durch Züchtung gewöhnen. Manche Arten, plötzlich unter ungünstige Temperaturverhältnisse gebracht, wachsen schlecht und verlieren die Fähigkeit, Farbstoffe, Fermente oder Gifte zu bilden. Geht man jedoch langsam vor, so behalten sie ihre Eigenschaften und gedeihen in vorzüglicher Weise, ihre Temperaturbreite ist erweitert worden.

Dieudonné[2]) gelang es sogar, bei 10° Milzbrand zu züchten und mit ihm kalte Frösche mit Sicherheit zu inficiren. Diese Eigenthümlichkeit der Anpassung der Mikroorganismen ist bei manchen pathogenen Arten, z. B. bei Typhus und besonders bei Cholera, von grossem Belang für ihre Verbreitung durch das Wasser auch während der kalten Jahreszeit.

Fortlaufende Brunnenuntersuchungen liegen, so weit uns bekannt, nicht vor. Die zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuche einzelner Forscher bieten jedoch genügendes Material zu Vergleichen.

---

[1]) Schelling's Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1891.
[2]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1894, 9, 492.

Nach Moers (l. c. S. 135) nahm in den untersuchten Brunnen Mülheims die Keimzahl bis zum September stetig, aber nicht erheblich zu und von dem angegebenen Zeitpunkte bis zum November, dem letzten Beobachtungsmonat, wieder ab.

In Regensburg wurde ein viel benutzter Brunnen von Hofmann untersucht. Es fanden sich am 10./11. 57, 23./12. 77, 18./1. 59, 18./2. 74, 27./3. 145, 24./4. 68, 17./5. 14, 30./6. 255, 31./7. 60, 9./8. 28, 9./9. 103, 22./10. 25 Bakterien.

De Blécourt giebt die Zahlen von 80 Groninger Brunnenwässern an, die nach einander in verschiedenen Monaten untersucht wurden. 41 von ihm im März untersuchte Brunnen enthielten durchschnittlich 677, 25 im April untersuchte 1452, und 14 im Juni untersuchte 2183 Mikroorganismen im Cubikcentimeter. Von einem Brunnenwasser giebt Roth an, dass es im Monat October und November circa 909, Anfang December 600, Mitte December 450 Spaltpilze pro Cubikcentimeter enthielt, während im Juni 9500 Colonien sich aus einem Cubikcentimeter entwickelten.

In Leitmeritz war in 54 Brunnen während der warmen Monate die Zahl der Bakterien grösser geworden, allerdings meist nicht erheblich, in vier Brunnen hatte sie abgenommen, in acht war sie gleich geblieben. Die Temperaturschwankung während eines Jahres betrug bis auf vier Fälle weniger als 3° C. Die höchste Temperaturschwankung betrug 3,8°. Ein Zusammenhang zwischen Schwankung und Keimzahl ist nicht zu erkennen.

Rubner fand in seinem in einem Keller gelegenen Brunnen von Juni bis Januar eine Temperatur von 8,1 bis 11,8° C. Dabei schwankte die Bakterienzahl zwischen 863 und 1620, wobei die Zahl 1142 bei 8,1°, die Zahl 1620 bei 11,3°, die Zahl 960 bei 11,8° gefunden wurde.

Ueber den Gehalt der Quellen an Bakterien zu verschiedenen Jahreszeiten scheinen bis jetzt nur wenig Daten veröffentlicht zu sein.

Bezüglich der von Maschek untersuchten Quellen in und bei Leitmeritz (S. 494) lässt sich die Einwirkung der Temperatur nicht nachweisen. Dasselbe ist bei den Regensburger Quellen der Fall. Ihr Wasser wird unter Einschiebung eines Hochreservoirs in 4,5 km langer Leitung der Stadt zugeführt. Die durchschnittliche, nahezu constante Temperatur des Quellwassers ist 10,6° C. Die chemische Untersuchung ergab für 100 000 Theile 22,7 Theile Gesammtrückstand, 7,7 Theile Glühverlust, 11,6 Theile Kalk, 0,5 Theile Chlor und 1,28 Theile Kaliumpermanganatverbrauch. Die Keimzahl in den einzelnen Monaten betrug 1885 im October 60

Keime im Cubikcentimeter, November 20, December 40; 1886 im Januar 32, Februar 32, März 31, April 15, Mai 25, Juni 39, Juli 41, August 40, September 24 Keime. Die Untersuchungen fanden je einmal im Monat statt[1]).

Bezüglich des Leitungswassers liegen viele Angaben vor, doch dürften einige Zahlen genügen.

Die Mittelzahlen für das Berliner Leitungswasser von fünf Auslässen in der Zeit von Juli 1884 bis Juli 1885 sind folgende:

1884

Juli	August	September	October	November	December
201	144	98	38	21	36

1885

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
44	73	66	36	21	111

Es giebt also für die untersuchte Zeit ein Minimum im November und ein zweites im Mai. Beide sind auch bei der Untersuchung des unfiltrirten und filtrirten Spreewassers, sowie des Wassers in dem Charlottenburger Reservoir beobachtet worden; beim unfiltrirten Seewasser aber fehlt das Minimum für Mai, beim filtrirten das für den November.

Wie unrichtig es jedoch sein würde, diese Monatsmittel zu verallgemeinern, daraus weitgehende Schlüsse auf den Einfluss der Wärme oder der Jahreszeit zu ziehen, zeigt die nächste Untersuchungsperiode:

1885/1886 Monat	Durchschnittskeimzahl pro Cubikcentimeter		1885/1886 Monat	Durchschnittskeimzahl pro Cubikcentimeter	
	Spree bei Stralau	Tegelersee am Wasserwerk		Spree bei Stralau	Tegelersee am Wasserwerk
Juli	4 447 31 026*	1 700 5 540*	November .	5 673 12 130*	172
August . .	4 925	1 647	December .	5 440	366
September .	3 830	444	Januar . .	2 333 9 000*	99
October . .	2 951	231			
			Februar . .	2 116 7 110*	20 3 415*

* Sofern grosse, sichtlich zufällig entstandene Verunreinigungen des Wassers mit berücksichtigt werden.

[1]) Hofmann, Bakteriologische Untersuchung d. Wassers d. städtischen Wasserleitung in Regensburg. Münch. Med. Wochenschrift, Nr. 19, 10. Mai 1887, S. 350.

Miquel[1]) giebt die Monatsmittel von vier Jahren der Vanne und der Dhuis an; die Zahlen mögen hier folgen, wobei die erste Zahl dem Januar, die zweite dem Februar etc. entspricht. Im Vannewasser fanden sich 400, 1625, 1560, 860, 720, 590, 865, 985, 465, 495, 495, 525; im Dhuiswasser 2700, 4500, 2350, 3930, 1680, 765, 930, 500, 480, 985, 2175 und 1770.

Im Potomacwasser war die Zahl der Keime im Sommer viel geringer als im Winter. Smith[2]) führt diese Erscheinung auf die Niederschläge mit ihrem Oberflächenschmutzwasser zurück. Der Bakterienbefund zeigte sich höher oder niedriger, entsprechend dem Grade der Trübung. Der Autor[2]) führt auch die durchschnittlichen monatlichen Regenmengen an; aus denselben und den Bakterienbefunden ergiebt sich jedoch kein directer Zusammenhang; ein solcher ist auch nicht zu erwarten, da die Regenmengen Durchschnittszahlen sind, während die bakteriologischen Befunde auf Einzelbeobachtungen beruhen. Hatte es kurz vor der bakteriologischen Untersuchung geregnet, so mussten viele Mikroorganismen im Wasser gefunden werden, wenig dagegen, wenn es vorher trocken gewesen war.

Von mehreren Seiten, besonders von Frank[3]) und Schmelik[4]) ist darauf aufmerksam gemacht worden, dass zur Zeit der Schneeschmelze die Keimzahl in den offenen Wässern ganz erheblich zunimmt. Man darf annehmen, dass mit dem Schmelzwasser sowohl die Bakterien, welche während des Winters aus der Luft auf den Schnee gefallen sind, als auch ein grosser Theil der an der Erdoberfläche liegenden Mikroorganismen fortgespült und in die Wasserläufe übertragen werden.

Der gefrorene Untergrund verhindert das Eindringen des Schmelzwassers und damit die Ablagerung der Mikroorganismen; darin liegt auch der Grund, wesshalb den offenen Wässern durch die Schneeschmelze mehr Bakterien zugeführt werden, als durch die sommerlichen bezw. herbstlichen Regengüsse.

Aus den angeführten Versuchsergebnissen und den mitgetheilten Beobachtungen lassen sich die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

---

[1]) Manuel pratique d'analyse bactériologique des eaux. Paris 1891, p. 131.

[2]) Med. News, 7. April 1887, p. 405.

[3]) Die Verunreinigungen des Spreewassers etc. Zeitschr. f. Hygiene 3.

[4]) Steigerung des Bakteriengehaltes im Wasser während des Schneeschmelzens. Centralblatt f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 4, Nr. 7, 1888. und 8, 102, 1890.

1) Durch Temperaturen von weniger als 0° wird eine Anzahl von Bakterienindividuen und -arten getödtet, andere Mikroorganismen derselben Art, sowie andere Arten widerstehen der Kälte sehr lange.

2) Temperaturen von 0 bis ungefähr 4° C. heben nicht die Lebensfähigkeit, wohl aber die Vermehrung der meisten Bakterienarten auf; einige Arten vermögen sich auch bei so niedrigen Wärmemengen zu vermehren.

3) Mit Zunahme der Temperatur tritt eine erhebliche Proliferation der Bakterien ein. Die Grösse dieses Einflusses der Temperatur zeigt sich hauptsächlich bei den angestellten Experimenten; bei den natürlichen Wässern und unter den gewöhnlichen Aussenverhältnissen hingegen tritt sie weniger hervor.

4) Die Temperatur des Oberflächenwassers, d. h. des Wassers der Seen, Bäche, Flüsse etc., folgt der Jahreszeit; so ist denn auch in den warmen Monaten durchschnittlich der Bakteriengehalt am grössten, in den kalten am kleinsten. Störende Einflüsse indessen bewirken, dass in vielen Fällen der Einfluss der Temperatur vollständig verwischt wird; vor Allem führen die Zuströmungen von Schmutzwasser, sodann das Aufrühren des Schlammes, das Abspülen der Ufer durch den Wellenschlag und das Schmelzen des Schnees dem Wasser eine grosse Menge von Mikroorganismen zu.

5) Die aus der Tiefe der Erde stammenden Brunnen- und Quellwässer haben in den meisten Fällen eine ziemlich constante, um nicht mehr als 3 bis 4° in den 12 Monaten schwankende Temperatur und dem entsprechend eine constante, oder in der warmen Periode nur wenig gesteigerte Mikrobenzahl.

6) Die Zahl der Bakterien im Leitungswasser ist während des Sommers höher als während des Winters, eine Thatsache, die nichts Auffälliges hat, wenn man bedenkt, dass das Leitungswasser in den Filtern, Reservoiren oder in dem Rohrsystem sich während des Sommers erwärmt.

D. Der Einfluss des Lichtes und der Dunkelheit auf die Mikroorganismen.

Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Mikroorganismen liegt eine Reihe von Beobachtungen vor, von welchen die bis zum Jahre 1889 veröffentlichten in mustergültiger Weise von Raum[1])

---

[1]) Zeitschrift für Hygiene 6, 312.

zusammengestellt sind, dessen Ausführungen wir hier in der Hauptsache folgen.

Downes und Blunt veröffentlichten bereits im Jahre 1877, dass das Licht unter günstigen Bedingungen die Entwickelung der Bakterien gänzlich verhindert, unter weniger günstigen verzögert; die directen Sonnenstrahlen wirken am mächtigsten, jedoch wohnt auch dem diffusen Tageslicht eine schädigende Eigenschaft inne; auch in Nährflüssigkeit vorhandene Keime können durch alleinige Lichtwirkung getödtet werden. Tyndall konnte bei seinen Versuchen wohl eine Entwickelungshemmung, aber keine Sterilisation durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen erreichen. James Jamieson erzielte den Tyndall'schen ähnliche Resultate; er ist geneigt, die Wärmewirkung höher zu stellen als die Lichtwirkung. Die differenten Resultate dieser Forscher erklären sich, abgesehen von der verschiedenen Wärmewirkung, durch das Arbeiten mit Bakteriengemischen; die einzelnen Arten der Mikroben besitzen eine verschiedene Widerstandsfähigkeit.

Duclaux vermied diesen Fehler, indem er die Unterarten von *Tyrothrix Scaber* verwendete; die Sporen dieser Mikroorganismen widerstanden besser, als die Vegetationsformen; der Grad der Widerstandsfähigkeit variirte je nach der Species, der Art des Nährbodens und der Lichtintensität.

Sehr ausgedehnte Versuche über die Lichtwirkung auf Milzbrandbacillen und Sporen stellte Arloing an, in welchen er gegenüber den Angaben von Nocard und Strauss feststellte, dass die Milzbrandsporen als solche getödtet werden, und zwar rascher, als die Bacillen. In Bouillon und in Wasser, deren Temperatur etwa 4 bis 11° C. betrug, genügte eine fünfstündige Insolation (im Februar), um die Sporen zu tödten, die ausgewachsenen Bacillen gingen erst nach 26- bis 30stündiger Besonnung bei 30 bis 36° C. zu Grunde. Nach den Untersuchungen von Roux soll auch das Nährmaterial durch die Besonnung verändert, zum Auskeimen der Milzbrandsporen ungeeignet gemacht werden; dahingegen vermehren sich eingesäete Milzbrandbacillen anstandslos darin. Die geringere Widerstandsfähigkeit der Sporen gegenüber den Milzbrandbacillen konnte auch Roux bestätigen und ferner nachweisen, dass das Licht seine schädigenden Wirkungen nur bei Anwesenheit von Sauerstoff geltend machen könne.

Gaillard steht völlig auf dem Standpunkte Arloing's, er bekräftigt unter Anderem nochmals, dass die einzelnen Strahlen des Spectrums eine geringere Wirkung ausüben, als das vollständige Sonnenlicht, dass das Nährsubstrat von Belang ist und die

Wirkung der Milzbrandkeime durch das Licht abgeschwächt wird.

Dandrieu zieht praktische Schlussfolgerungen und spricht sich für die Reinigung der Abwässer durch Berieselung aus, wobei indessen der Rieselboden häufig umgearbeitet werden solle, um dem Licht zugängig zu werden.

Engelmann zeigte, dass nicht alle Bakterien durch das Licht ungünstig beeinflusst werden, indem er nachwies, dass sein *Bakt. photometricum* in eine Art Dunkelstarre versetzt werde, während Lichtstrahlen mobilisirend darauf wirken.

Janowski[1]) studirte den Einfluss des Lichtes auf Typhusbacillen und fand, dass diffuses Tageslicht ihr Wachsthum sowohl auf Nährgelatine als auch in Bouillon wesentlich verzögerte. Setzte er die gleichen Culturen der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, so waren sie in 4 bis 10 Stunden abgestorben, trotzdem die Temperatur 40° C. nicht erreicht hatte; die eingehüllt gestandenen, fast ebenso hoch erwärmten Kolben liessen in derselben Zeit bereits kräftiges Wachsthum erkennen. Weitere Versuche zeigten dem Autor, dass hauptsächlich die chemischen Strahlen schädigend wirken.

Pansini[2]) fand, dass in flüssigen Medien — hängendem Tropfen verflüssigter Gelatine — schon in $1/2$ bis $2\,1/2$ Stunden alle Bakterien getödtet wurden. Milzbrandbacillen, welche nur kurze Zeit der Insolation ausgesetzt waren, wurden abgeschwächt. Nach den Ermittelungen von Santorini[3]) tritt die bakterientödtende Kraft des Sonnenlichtes schon bei niedrigen Temperaturen deutlich zu Tage, wird aber mit zunehmender Wärme stärker. Trockene Mikroben widerstehen der Lichtwirkung länger; die rothen und violetten Strahlen beeinflussen das Wachsthum und die Lebensfähigkeit der Mikroorganismen nicht.

R. Koch[4]) machte zunächst auf den stark schädigenden Einfluss des Sonnen- und diffusen Tageslichtes auf Tuberkelbacillen aufmerksam.

Die Arbeit Geissler's[5]) bezieht sich auf die Einwirkung des elektrischen und des Sonnenlichtes auf Typhusbacillen in Nähr-

---

[1]) Zur Biologie der Typhusbacillen. Centralblatt f. Bakt. u. Parasitenk. 13, 167.

[2]) Revista d'Igiene 1889.

[3]) Bulletino d'Accad. med. di Roma 1889—90.

[4]) Internationaler med. Congress zu Berlin.

[5]) Zur Frage über die Wirkung des Lichtes auf Bakterien. Centralblatt f. Bakt. u. Parasitenk. 11, 161.

gelatine. Von seinen Schlussfolgerungen mögen folgende Erwähnung finden: Es besteht zwischen der schädigenden Einwirkung der beiden Lichtarten nur ein qualitativer Unterschied; nicht nur die sog. chemischen und die Lichtstrahlen, sondern auch die Wärmestrahlen schädigen; alle Strahlen der Spectren, mit Ausnahme der rothen, behindern das Wachsthum der Typhusbacillen, und zwar um so mehr, je kleiner ihre Wellenlänge ist; die Nährgelatine wird durch Sonnenlicht und elektrisches Licht zu einem weniger günstigen Nährboden. Chmelewsky[1]) kam bezüglich der Eiterkokken zu ganz ähnlichen Resultaten.

Die bei weitem beste Arbeit für die hier in Frage stehenden Punkte ist unter dem Titel „Ueber den Einfluss des Lichtes auf Bakterien und über die Selbstreinigung der Flüsse" von Buchner[2]) veröffentlicht. Er brachte *Bac. typhi*, *Bac. coli* und *Bac. pyocyaneus*

	Typhusbac.		*Bac. coli*		*Bac. pyocyan.*		Bedingungen
	belichtet	dunkel	belichtet	dunkel	belichtet	dunkel	
Aussaat . . . Nach 2 Tagen	3000 0	4600 7600	4600 0	4 800 12 600	50 200 9 600	38 400 269 000	Erlenm. Kolben mit 1 cm hoher Schicht, directes Sonnenlicht 11 bis 21° C.
Aussaat . . . Nach 3 Stunden	1400 0	1200 5000	5800 0	5 200 9 800	22 600 0	21 000 21 000	directes Sonnenlicht, belichtet 32° C., dunkel 25° C., 1½ Liter.
Aussaat . . . Nach 4 Stunden	2048 0	2200 1024	9472 3328	9 856 11 776	3 328 0	2 048 2 432	diffuses Tageslicht 7,1° C. — 3,9° C., 1½ Liter.
Aussaat . . .	—	—	165 000 122 000	130 000 116 000	87 000 86 800	101 000 104 000	directes Sonnenlicht, weiss gestrichenes Blechgefäss von 0,25 m Grundfläche, 10 Liter Inhalt, 20° C — 29,9° C.
Nach 1 Stunde	—	—	0 0	148 000 132 000	0 0	106 000 108 000	
Nach 2 Stunden	—	—	0 0	137 000 140 000	0 0	verflüssigt	

[1]) Zur Frage über die Wirkung des Sonnen- und elektrischen Lichtes auf die Eiterbakterien (russisch). Ref. Centralbl. f. Bakt. 12, 174.

[2]) Archiv für Hygiene 17, 179.

in Wasser, dem, um es zu einem besseren Nährmaterial zu machen, etwas Liebig'scher Fleischextract hinzugefügt war, und setzte diese Aufschwemmung sowohl dem diffusen Tageslichte als dem directen Sonnenlichte aus. Einige der erhaltenen Resultate sind als Paradigmen in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Um die Einwirkung des Lichtes auch in grösseren Wassertiefen nachzuweisen, besäete Buchner Agar- oder Gelatineschalen dicht mit Typhus- oder Cholerabacillen, schloss sie durch ein Gummiband wasserdicht ab, klebte auf die nach oben gerichtete besäete Schale ein dunkles Papierkreuz und brachte sie unter Wasser mit folgendem Resultat.

Stand der Platten unter dem Wasserspiegel	Aussaat	Entwickelung von Colonien	
		im beschatteten Theil der Platten	im belichteten Theil der Platten
0,1 m	*Vib. cholerae.*	sehr stark	0
1,1 „	*B. pyocyan.*	„ „	0
1,6 „	*Bac. typhi.*	„ „	0
2,6 „	*B. pyocyan.*	entschieden stärker als im belichteten Theil	mässig stark
3,1 „	*Bac. typhi.*	wenig stärker als im belichteten Theil	stark

Hiernach darf man annehmen, dass bei ziemlich klarem Wasser der Lichteinfluss sich bis zu 2 m Tiefe kräftig auf die Bakterien äussert.

Um den Einfluss des Lichtes auf die Selbstreinigung der Flüsse zu controliren, untersuchten die Mitarbeiter des Autors das Isarwasser zur Tages- und Nachtzeit. Es fand sich, dass die oberhalb Münchens geschöpften Proben während der ersten Hälfte der Nacht viel weniger Keime enthielten, 160, 5, 8, 107, als die der Wirkung des Tageslichtes nicht mehr ausgesetzten Proben nach Mitternacht, 380, 460, 520, 510, 250.

Obschon sich in den Nachtstunden von 1 bis 7 Uhr das Minimum des Bakteriengehaltes im Canalwasser findet, und die Entfernung von München bis Freising, 33 km, in 8 Stunden vom Wasser durchlaufen wird, so fand sich doch um 9 Uhr stets der höchste, hingegen Nachmittags der niedrigste Keimgehalt.

Datum	Ort	Stunde	Wasser-temperatur	Bakterienzahl im Cubikcent.
24. 12. 92.	Freising . . .	9 a. m.	+ 1°	19 382
		4 p. m.	+ 1,5°	2 520
3. 1. 93.	Oberhalb Münchens .	9 a. m.	— 0,5	97
		4 p. m.	+ 0	54
„	Freising . . .	9 a. m.	+ 1,0°	10 104
		4 p. m.	+ 2,0°	188
10. 1. 93.	Oberhalb Münchens .	9 a. m.	— 1,0°	160
		4 p. m.	— 0,5°	4
„	Freising . . .	9 a. m.	+ 0,5°	10 590
		4 p. m.	+ 1,0°	6 130

Den Buchner'schen ähnliche Versuche sind von P. Frankland und M. Ward [1]) mit Milzbrandsporen angestellt. Die Autoren fanden, dass im December durch die Sonnenstrahlen, besonders die zum blauen Ende des Spectrums hin liegenden, Milzbrandsporen auf Gelatineplatten schon in wenigen Stunden abgetödtet wurden, und zwar auch durch reflectirtes Licht und bei einer so niedrigen Temperatur, dass nicht einmal die Gelatine der Versuchsschalen flüssig wurde. Die Versuchsanordnung war der Buchner's fast gleich. Dass wirklich die Sporen und nicht das Nährsubstrat afficirt wurde, bewies Ward, indem er auf einer Glasschale eine dünne Schicht Milzbrandsporen antrocknen liess, deren eine Hälfte er belichtete; als er Agar darüber goss, blieb die belichtete Seite steril, die dunkel gehaltene bedeckte sich mit Milzbrand. Eine theilweise Belichtung einer dünnen Agarschicht und spätere Impfung mit Milzbrand liess keinen Unterschied erkennen. Auch die in Wasser gebrachten Milzbrandsporen starben bald ab, in längstens 151 Stunden.

Frankland konnte weiter nachweisen, dass die Sporen des Milzbrandes widerstandsfähiger gegen die Sonnenstrahlen sind im Wasser als in den gewöhnlichen Nährmedien, eine Erscheinung, auf welche vor ihm schon Strauss und Momont aufmerksam gemacht haben.

Das diffuse Tageslicht übte nach Frankland und Ward's Beobachtungen einen wesentlichen Einfluss auf Milzbrandsporen nicht aus.

Für das Meerwasser ist die tödtende Lichtwirkung von Dr. Bassenge [2]) erwiesen; dieser fand bei einer Reise von den capver-

[1]) Proceedings of the Royal society Vol. 53. The vitality and virulence of Bac. anth., p. 204 u. 303.

[2]) B. Fischer. Die Bakterien d. Meeres. Planktonexpedition 1893, S. 57.

dischen Inseln nach Trinidad (17° bis 11° nördl. Br.) vom 16. bis 29. November 1893 Abends an der Oberfläche des Meeres nur zwischen 14 und 126 Bakterien, in 10 m Tiefe indessen regelmässig über 2000, nur je einmal wurden 790 und 1390 notirt.

Dieudonné[1]) konnte für *Micr. prod.* und *Bac. fluorescens* bestätigen, dass nicht die Wärme, sondern das Licht, und zwar sehr kräftig die ultravioletten, violetten und blauen, weniger kräftig die grünen, gar nicht die gelben und rothen Strahlen tödtend wirken, dass das elektrische Licht nur quantitativ sich vom Sonnenlicht unterscheide, und dass der Nährboden ebenfalls, wenn auch schwach, durch das Licht beeinflusst werde. Angeregt durch eine Beobachtung von Richardson, fand Dieudonné weiter, dass jedenfalls ein grosser Theil der Lichtwirkung auf Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser beruhe, er konnte das Superoxyd in den belichteten Theilen der Nährmaterialien und in den von der Sonne beschienenen Wasserschichten in ziemlich reichlichen Mengen nachweisen.

E. Der Einfluss der Bewegung und Ruhe auf die Mikroorganismen.

Ueber die Einwirkung der Erschütterung auf die Vermehrung der Mikroorganismen sind viele Versuche angestellt worden, welche zum Theil zu widersprechenden Resultaten geführt haben. Wir verweisen betreffs der älteren Arbeiten auf die Zusammenstellung von G. Wolffhügel im 2. Heft der Arbeiten aus dem Gesundheitsamt: „Die Vermehrung der Bakterien im Wasser.“

Hier sollen nur einige der neueren Beobachtungen erwähnt werden, sofern bei denselben Wasser als Substrat benutzt worden ist, und Zählungen vorgenommen sind.

Frankland[2]) schüttelte je 50 Theile bakterienhaltigen Wassers mit 5 Theilen Eisenschwamm. Er fand pro Cubikcentimeter in dem ursprünglichen Wasser 609, in dem eine Minute lang geschüttelten Wasser 28 und in dem 15 Minuten lang geschüttelten Wasser 63 entwickelungsfähige Keime. Die beiden letzten Proben wurden entnommen, nachdem eine halbe Stunde Zeit zum Absetzen gegeben war.

Fünfzehn Minuten andauerndes Schütteln mit Thierkohle 1 : 50, und fünfstündiges Absetzenlassen reducirte die Zahl der Mikroorga-

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1894, 9, 405 u. 537.

[2]) Chemical News 1885, Nr. 1338 und 1339. The removal of micro-organisms from water.

nismen von 8325 auf 274. Als 1 g gepulverter Coaks mit 50 ccm Wasser eine viertel Stunde lang geschüttelt worden war, trat keine Keimentwickelung mehr auf, obschon das Versuchswasser zahllose Bakterien enthalten hatte. Die Zeit des Niedersinkens des Coakspulvers hatte zwei Tage gedauert. Schütteln mit Holzkohle und mit Kalk hatte noch bedeutenden, Schütteln mit Thonerde, Ziegelmehl, Gyps, Manganoxyd ungenügenden Erfolg.

Bei diesen Versuchen kam ausser dem Schütteln wohl hauptsächlich das Niedergerissenwerden der Bakterien durch die sich absetzende, fein vertheilte Materie zur Geltung. Wie viel Mikroorganismen sich in dem zu Boden gesunkenen Schlamm befanden, ist nicht angegeben.

Poehl brachte eine Flasche mit Wasser, welches 4147 Bakterien pro Cubikcentimeter enthielt, in eine Centrifuge; eine zweite Flasche mit demselben Wasser liess er eine Stunde lang stark schütteln. Die erste Probe brachte nach dieser Zeit noch 533, die letztere 728 Colonien pro Cubikcentimeter zur Entwickelung.

Die schon aus dem Jahre 1883 stammende Beobachtung Poehl's, die Wirkung der Centrifuge betreffend, steht ganz allein da; der Autor giebt auch nicht an, ob er vor der Probeentnahme die Flasche geschüttelt hat; es ist also immerhin möglich, dass eine Verwechselung zwischen Absterben und Sedimentiren vorliegt.

Ein anderes Wasser mit 25 558 Mikroorganismen enthielt nach einstündiger Behandlung in der Centrifuge noch 3692 lebensfähige Keime.

Cramer, Leone, Miquel und wir erhielten andere Resultate. Cramer schüttelte eine viertel Stunde lang bakterienhaltiges Wasser. Es ergab sich im Mittel aus acht Versuchen, dass die vier geschüttelten Proben pro Cubikcentimeter mehr Keime, nämlich 87, enthielten, als die nicht bewegten, in welchen nur 80 Bakterien vorhanden waren. Leone giebt ebenfalls an, dass er keinen Unterschied zwischen dem ungeschüttelten und geschüttelten Wasser habe finden können.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Miquel (l. c. S. 737). Er arbeitete nicht mit Reinculturen, sondern mit dem Wasser der Vanne und der Dhuis. Das erstere enthielt 28, das letztere 65 Bakterien im Cubikcentimeter. Das Kölbchen mit dem Vannewasser, welches 250 Stösse in der Minute erhielt, hatte nach 24 Stunden 71 000, die in dem nämlichen Raume bei derselben Temperatur stehende Controlprobe 80 000 Bakterien; das geschüttelte Dhuiswasser barg 43 000, das ruhig bei 20 bis 22° C. gestandene 31 000 Mikroorganismen.

Die von uns angestellten Versuche fielen ebenso negativ aus. Ein Schüttelapparat wurde mit einem kleinen, an die Wasserleitung angeschlossenen Wasserrad in Verbindung gebracht. Die Zahl der kräftigen Stösse stieg bis zu 100 in der Minute. An den Speichen des Rades war ein rund gebogenes Glasrohr von 2,5 cm Weite so befestigt, dass die Entfernung von der Peripherie des Rohres bis zur Achse des Rades 12 cm betrug. Die höchste Umdrehungszahl war 50 in der Minute. In den Schüttelapparat brachten wir Kölbchen, von denen einige Gummipfropfen mit Glasröhrchen trugen, während der Hals der anderen nach der Füllung in eine lange Spitze ausgezogen und zugeschmolzen war. Die erwähnten Gummipfropfen und Glasröhrchen waren vorher im Dampfapparate sterilisirt und die letzteren U-förmig gebogen, um den Gasaustausch zu ermöglichen. Die offenen Kölbchen wurden immer nur zur Hälfte gefüllt; die ausgezogenen hingegen wurden in einzelnen Fällen halb und in anderen Fällen so weit gefüllt, dass in der Spitze nur $1/2$ bis 1 ccm Luft verblieb.

Die von uns zum Experimentiren benutzten Mikroorganismen zeigten sich sowohl bei freiem wie bei beschränktem Gasaustausch gegen Bewegungen unempfindlich. Die erhaltenen Resultate sind in umstehender Tabelle verzeichnet. Auf die geringen, bald positiven, bald negativen Schwankungen im Keimgehalt kann kein Gewicht gelegt werden.

Etwas andere Resultate erhielt B. Schmidt[1]); er konnte durch Schütteln mit der Hand und mit einem Schüttelapparat keine Wachsthumsbehinderung constatiren bei *Micr. prodigiosus*, *Micr. candicans*, *Micr. staph. aureus* und *albus*, dem *Bac. typhi*; dahingegen trat etwas verlangsamtes Wachsthum bei *Bac. violaceus* und bei einigen verflüssigenden Bakterien deutliche Hemmung der Verflüssigung auf, so z. B. bei den Kommabacillen von Finkler-Prior und Koch. Eine Abschwächung der Virulenz des Milzbrandes konnte selbst durch das heftigste Schütteln nicht erzielt werden.

Meltzer[2]) konnte durch einfaches Schütteln und durch Schütteln mit Glasperlen mittelst einer Schüttelmaschine, die 180 Excursionen von 40 ccm Schwingungsweite in der Minute machte, in wenig Tagen den *Bac. megatherium*, in einigen weiteren Tagen den *Micr. radiatus* und in 11 Tagen den *Bac. albus* aus Wasser zerstören. Ein rother Bacillus aus Wasser hingegen, bei Beginn des Versuches zu 950 Exemplaren in der Controle enthalten,

---

[1]) Archiv für Hygiene 13, 247.

[2]) Studies of the department of the pathology of the college of physicians and surgeons. Columbia college, Vol. III u. Zeitschr. f. Biolog. 30, 1844.

Mikroorganismus und Temperatur	Zahl der Colonien in $^1/_2$ ccm	Mikroorganismus und Temperatur	Zahl der Colonien in $^1/_2$ ccm nach			Mikroorganismus und Temperatur	Ausgesäet in $^1/_2$ ccm	Zahl der Colonien in $^1/_2$ ccm nach	
Rother Bacillus aus Wasser, eingesäet in $^1/_2$ ccm 3200. Temperatur 20,0° C.	Nach zweitägigem Schütteln bezw. Stehen	Weisser Kokkus aus Wasser, eingesäet in $^1/_2$ ccm 25 000 bis 26 000 Temperatur 12° C.	4 Tagen	9 Tagen	14 Tagen	Gelber Kokkus aus Luft. Temperatur 5° C.		3 Tagen	10 Tagen
Geschütteltes, zugeschmolzenes, halb gefülltes Kölbchen	16 000	Geschütteltes, zugeschmolzenes, ganz gefülltes Kölbchen	1 100 000 1 000 000	830 000 930 000	1 250 000	Geschütteltes, halb gefülltes, zugeschmolzenes Kölbchen	42 300 38 400	20 900 21 600	4 200 4 732
Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	18 750	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	900 000 1 050 000	900 000 900 000	1 240 000 1 190 000	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	40 000 42 500	18 800 17 160	3 200 2 500
Geschütteltes, offenes Kölbchen	22 500	Geschütteltes, offenes Kölbchen	1 080 000 1 100 000	1 250 000 bis 1 500 000	1 800 000	Geschütteltes, offenes Kölbchen	37 700 37 500	3 600 4 800 (unrein)	—
Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	21 100	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	1 150 000 1 050 000	1 185 000	1 480 000	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	39 000 39 000	13 200 14 000	1 630 1 275
Sich drehendes, halb gefülltes Glasrohr	24 300					Sich drehendes, halb gefülltes Glasrohr	35 700 38 000	11 100 9 600	2 160
Ruhig stehende Controlflüssigkeit	27 000					Zur Controle diente das ungeschüttelte, halb gefüllte, zugeschmolzene Kölbchen mit 40 bez. 42 500 Keimen			

verminderte sich nach 8 Tagen auf 259, nach 22 Tagen auf 127; der einfach geschüttelte vermehrte sich in denselben Zeiten auf 1366 und 4625, der mit Glasperlen geschüttelte hatte nach 8 Tagen bis auf 76200 zugenommen und nach 22 Tagen wieder bis zu 750 abgenommen. Zugleich waren die überlebenden Mikroben, „*asphyxiated*", in ihrer Entwickelung behindert worden, denn sie entwickelten sich langsamer und verflüssigten die Gelatine nicht so rasch, als sie das vorher gethan hatten.

Meltzer schliesst aus seinen Versuchen, dass viele Bakterienarten durch starkes Schütteln, andere schon durch blosses Vibriren (in einem Maschinenhause) zerstört werden, während wieder andere am Leben bleiben und auf die Bewegung als auf einen Reiz durch Vermehrung reagiren.

Diese Schlussfolgerungen Meltzer's dürften so ziemlich das Richtige treffen; die Art der Erschütterung und die Art der Bakterien sind von Einfluss auf den Schlusseffect.

Im Grossen lässt sich der Einfluss der Bewegung an den Leitungswässern studiren. In Berlin [1]) enthielt im Jahre 1884/85 das filtrirte Wasser des Stralauer Werkes durchschnittlich 90 auf Gelatine wachsende Bakterien. Die Ausflussöffnungen in der Schmidtstrasse und Weinmeisterstrasse lieferten, wie aus dem Chlorgehalt ersichtlich ist, filtrirtes Stralauer Wasser. Sie enthielten in dem angegebenen Zeitabschnitt durchschnittlich 66, bezüglich 43 Bakterien. Danach hatten sich die Mikroorganismen auf ihrem Wege bis zum Ausflusshahn, wozu sie nicht mehr als fünf bis acht Stunden gebrauchen, nicht unwesentlich vermindert. Das Jahr 1885/86 zeigt indessen diese Verhältnisse nicht. Der durchschnittliche Keimgehalt des filtrirten Wassers betrug 180 pro Cubikcentimeter; in der Schmidtstrasse fanden sich 177, in der Weinmeisterstrasse 184 Keime pro Cubikcentimeter. Es war also weder eine Vermehrung noch eine Verminderung der Keime eingetreten.

Die Innsbrucker [2]) Quellen sind von der Stadt 4 bis 6 Stunden entfernt. Während in den Monaten Juli, August und September bei einer Wassertemperatur von 8,2° C. die Quellen zwischen 7 und 9 Bakterien pro Cubikcentimeter Wasser enthielten, schwankte die Zahl der Mikroorganismen in dem den Zapfhähnen der Stadt entnommenen Wasser nur zwischen 9 und 11.

Einen auffälligen Unterschied zwischen dem Keimgehalt des Wassers des Hauptsammelbrunnens und des Wassers aus einem

---

[1]) Nach der schon öfter citirten Arbeit von G. Wolffhügel, den Berliner Magistratsacten und der Arbeit von Plagge-Proskauer.

[2]) Zeitschrift für Hygiene 9, 115.

Auslasshahn wies Breunig[1]) für Kiel nach. Im Sammler fanden sich im Durchschnitt aus acht Einzelbeobachtungen 2786 Keime, am Hahn einer entlegenen Entnahmestelle 639. Dieser Befund war regelmässig. Einen Grund für diese Differenz vermochte Breunig seiner Zeit nicht anzugeben.

Fischer[2]) hingegen erklärt die Erscheinung durch den Nachweis einer stagnirenden Wasserschicht in dem Sammelbrunnen, welche sich oberhalb des Kopfes des Saugrohres befindet; hier entwickeln sich die Bakterien in grossen Mengen, während in den tiefer unterhalb des Saugkopfes gelegenen Bezirk bakterienarmes oder bakterienfreies Grundwasser eindringt. Werden aus dem oberen Bezirk Proben geschöpft, so werden viele Bakterien gefunden, während das aus den tieferen Brunnenschichten gepumpte Wasser des Rohrsystems wenig Bakterien enthält. — Auf diesen Punkt ist bei der Entnahme von Wasserproben zu achten!

Nach allen diesen Beobachtungen darf man annehmen, dass die Bewegung, welche die Bakterien im Wasser unter gewöhnlichen Umständen erleiden, an sich keinen nennenswerthen Einfluss auf die Vermehrung oder Verminderung der Mikroorganismen ausübt.

Man hat sich gewöhnt, ausser günstigen Ernährungsbedingungen und ausreichend hoher Temperatur auch das „Stagniren des Wassers“ als einen wesentlichen Factor für die Vermehrung der darin enthaltenen Bakterien anzusprechen. Aber nicht die Ruhe, nicht das Stagniren als solches bewirkt die Vermehrung — in manchen Fällen findet während der Stagnation auch Abnahme statt —, sondern die Vermehrung wird bedingt durch die mehr oder minder günstigen Verhältnisse, welche während einer gewissen Zeit auf die Mikroben des Wassers einwirken.

Es empfiehlt sich daher, den Ausdruck Stagnation nur dann zu gebrauchen, wenn keine Lebensbedingungen specialisirt sind, ihn aber fortzulassen und von Zeit oder Länge der Einwirkung etc. zu reden, wenn die besonderen Verhältnisse namhaft gemacht sind.

Die Zeit, welche die Mikroorganismen gebrauchen, um sich zu vermehren, ist von allen denjenigen Factoren abhängig, welche auf das Wachsthum derselben überhaupt einwirken. Unter den günstigsten Verhältnissen verdoppelten sich nach den Untersuchungen von

---

[1]) Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Kiel im August und September 1887. Kiel 1888.

[2]) Zeitschrift f. Hygiene und Inf. 13, 277.

Buchner, Longard und Riedlin[1]) die Cholerabacillen in etwa 20 Minuten. Es kann aber unter ungünstigen Lebensbedingungen diese Verdoppelung vielleicht in ebenso viel Stunden, vielleicht sogar in ebenso viel Tagen erfolgen, bis zuletzt das Absterben die Vermehrung überwiegt und Abnahme eintritt.

F. Das Niedersinken der Mikroorganismen im Wasser; ihr Vorkommen in verschiedenen Wassertiefen.

Man sieht in geimpften, ursprünglich durchsichtigen Nährflüssigkeiten, dass sich die allmählich in Folge der Bakterienentwickelung auftretende Trübung später wieder aufhellt, während zu gleicher Zeit ein weisslicher oder gelblicher Bodensatz entsteht. Versuche haben ergeben, dass aus diesem Sediment bei Uebertragung auf Platten mehr Colonien als aus der darüber befindlichen klaren Flüssigkeit wachsen. In den Nährlösungen verhalten sich aber nicht alle Mikroorganismen gleich: die Milzbrandbacillen z. B. senken sich zu Boden, während die Heubacillen sich zum Theil an die Oberfläche begeben und dort eine feste Haut bilden, zum Theil aber sich als krümelige Massen unten in der Flüssigkeit ablagern. Die Choleravibrionen streben mit grosser Energie nach oben und entwickeln sich dort mächtig, während die in der Tiefe des Nährmaterials befindlichen Choléravibrionen nur ein kümmerliches Dasein fristen.

Ueber das Niedersinken der Mikroorganismen im Wasser bringt Cramer einige Angaben.

Er liess Wasser 70 Tage lang stehen und entnahm dann aus der halben Höhe einen Cubikcentimeter Flüssigkeit, welcher 170 entwickelungsfähige Keime enthielt. Darauf schüttelte er die Flasche, hob eine andere entsprechende Probe heraus und fand nun 2500 Colonien pro Cubikcentimeter auf der Platte. Dieser Versuch spricht für eine ungleiche Vertheilung der Bakterien in dem betreffenden Wasser, lässt es aber unentschieden, ob das Mehr an Keimen sich an der Oberfläche — wir erinnern an die Bakterienhäute — oder am Boden und den Wänden der Flasche befunden habe.

Fol und Dunant bestimmten den Gehalt verunreinigten, mit aufgewühltem Schmutz vermischten Genfer Seewassers mit 150000 Bakterien pro Cubikcentimeter. Sie überliessen das Wasser in

[1]) Ueber die Vermehrungsgeschwindigkeit der Bakterien. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 2, 1.

einem 40 cm hohen, 10 cm weiten Gefäss sich selbst und fanden nach 8 Tagen 12000 und nach 3 Wochen nur noch 7000 Spaltpilze.

Ob die Autoren den eventuell vorhandenen Bodensatz aufgerührt haben, wird nicht angegeben.

Bolton liess hohe Gefässe mit nicht sterilisirtem Wasser bei niedriger Temperatur stehen und entnahm dann Wasserproben von der Oberfläche, wie auch mittelst langer Pipetten vom Boden der Gefässe.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Zahl der Colonien pro Cubikcentimeter	von der Oberfläche	aus der Mitte	vom Boden
Probe 1 nach 20 stündigem Stehen	2 120 2 240	—	48 460 44 980
„ 2 „ 24 Stunden	23 760 24 000	7320 7500	13 060 14 000
„ 3 „ 2 Tagen	11 740 11 140	—	25 940 27 520
„ 4 „ 3 „	1 720 2 040	—	1 920 1 200
„ 5 „ 4 „	2 280 3 840	—	9 580 10 549

Dreimal war also die Bakterienzahl am Boden grösser als an der Oberfläche, einmal waren die Zahlen einander gleich, und einmal übertraf die Oberfläche den Boden um das Doppelte an Mikroorganismen.

Drei andere Wasserproben wurden nach einem Zeitraum von 7 Monaten untersucht, in allen dreien fanden sich an der Oberfläche keine Bakterien. Dagegen ergab die Untersuchung nach dem Umschütteln 540 bis 760 Keime im Cubikcentimeter.

Heraeus liess zwei Flaschen mit Wasser, welches 150 Keime im Cubikcentimeter enthielt, bei 10° C. acht Wochen lang stehen. Nach dieser Zeit betrug die Zahl der Bakterien im Cubikcentimeter:

Flasche I. oben 660 000; Flasche II. oben 1 104000
„ „ „ n. d. Schütteln 1 056 000; „ „ unten 1 222000

Wiesbadener Leitungswasser stand in einem 25 cm hohen Glascylinder 4 Wochen im Eisschrank und enthielt in der obersten Schicht vor und nach dem Umschütteln 3000 Keime im Cubikcentimeter.

Alle weiteren Versuche führten Heraeus zu denselben Resultaten; er glaubt daher, ein Niedersinken der Bakterien im Wasser nicht annehmen zu dürfen.

Zweifellose Sedimentirung konnte hingegen Hueppe nachweisen. In einem Wasser, welches anfänglich 750 Keime enthalten hatte, fanden sich nach zwei Monaten oben 660 000, aber nach dem Umschütteln 1 056 000 Keime; Leitungswasser mit einem Anfangsgehalt von 16 Bakterien enthielt nach derselben Zeit, während welcher es bei 10⁰ C. gestanden hatte, oben 11 280 und unten 123 750 Keime; Brunnenwasser mit 560 Bakterien hatte unter den gleichen Bedingungen oben 41 670 und unten 130 000 Bakterien.

Die vorstehend angegebenen Forscher haben mit Bakteriengemischen gearbeitet. Nun ist kaum zu bezweifeln, dass die verschiedenen Arten der Mikroorganismen sich bei dem Niedersinken im Wasser verschieden verhalten.

Die unbeweglichen Arten der Mikroben sollten sich der Annahme nach im Wasser früher als die beweglichen Arten absetzen. Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir eine Anzahl von Versuchen angestellt und die Resultate hierunter angegeben.

Mikroorganismen	Entnahmestelle	Keimzahl in 1 ccm nach Tagen			
		1	2	3	4
Grüner beweglicher fluorescirender Bacillus aus Wasser in einer 5 Liter-Flasche mit 20 cm hoher Schicht sterilisirten Leitungswassers, Temperatur 18 bis 20⁰ C.	1 cm unter d. Oberfläche	164 400	226 000 218 000	288 000 268 000	346 000 344 000
	direct am Boden	173 600	232 000 234 000	286 000 254 000	384 000 388 000
				geschüttelt 288 000	geschüttelt 368 000
Gelber unbeweglicher Kokkus[1]) aus Luft unter denselben Bedingungen	1 cm unter d. Oberfläche	25 700 28 200			
	direct am Boden	25 200 28 000			
		geschüttelt 22 000			

Ein 60 cm langes, 2,5 cm weites Glasrohr, mit sterilisirtem Leitungswasser gefüllt, welches im Cubikcentimeter 11 000 grüne,

[1]) Die bis jetzt bekannten Kokken sind bis auf ganz wenige Arten unbeweglich.

bewegliche, fluorescirende Bacillen enthielt, wurde bei 5° C. 10 Tage lang in einem nur mässig belichteten Kellerraume sich selbst überlassen und zeigte nach dieser Zeit:

Im Cubikcentimeter	1 cm unter der Oberfläche	910 000
		960 000
	direct am Boden	850 000
		900 000

Dasselbe Rohr, einen grünen, nicht fluorescirenden, beweglichen Bacillus aus Wasser enthaltend, und zwar zu 8000 im Cubikcentimeter, zeigte nach 10 Tagen ruhigen Stehens bei 12° C.:

Im Cubikcentimeter	1 cm unter der Oberfläche	777 800
		728 000
	direct am Boden	620 000
		654 000

Ein weisslicher Kokkus aus Wasser, zu 17000 bis 18000 im Cubikcentimeter, verhielt sich in einem Rohre von 54 cm Länge und 2,5 cm Weite wie folgt:

Entnommen	Lebensfähige Keime im Cubikcentimeter		
	nach 10 tägigem Stehen bei 5° C.	nach wiederum 10 tägigem Stehen bei 12° C.	nach wiederum 20 tägigem Stehen bei 10° C.
1 cm unter der Oberfläche	2200	510 000	400 000
	2500	466 000	410 000
direct am Boden	4040	500 000	295 000
	5000	500 000	320 000

Die mitgetheilten Zahlen lassen ersehen, dass bei der von uns gewählten Versuchsanordnung die beweglichen und die unbeweglichen Bakterien sich nicht zu Boden gesenkt haben.

Scheurlen[1]) brachte in 17 cm hohe Röhrchen Suspensionen von beweglichen Bakterien, *Bac. typhosus*, *Bac. megatherium*, Bacillus der rothen Milch, *Proteus vulgaris*, *Prot. mirabilis* und *Spirill. cholerae asiaticae*, und fand, dass im Laufe von vier Tagen die ersten vier Mikrobenarten zum grossen Theil zu Boden sanken, während die

[1]) Ueber die Wirkung des Centrifugirens auf Bakteriensuspensionen etc. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 7, 269.

beiden zuletzt erwähnten gleichmässig im Wasser suspendirt blieben. Das gleiche Verhalten zeigte sich, als die sechs Bacteriensuspensionen centrifugirt wurden.

Schäfer[1]) fand bei einer zwei Minuten dauernden Anwendung einer schwachen Centrifuge, dass die Flüssigkeit in der Mitte des Glases etwa halb so viel Bakterien enthielt, als der Bodensatz.

Wir konnten mit einer kräftigen Centrifuge in 20 Minuten gegen 90 Proc. der Bakterien eines typhusverdächtigen Wassers ausschleudern. Denselben Procentsatz erreichte übrigens Schäfer, als er dem auszuschleudernden Wasser fein gepulverten Talk zusetzte.

Bei den Sedimentirungsversuchen ist immer zu berücksichtigen, dass die erhaltenen Zahlen die Resultate sind aus einer Senkung und aus einem mehr oder minder starken Absterben, bezüglich einer mehr oder minder starken Vermehrung der Mikroben in den oberflächlichen und den tiefen Wasserschichten, wobei nicht feststeht, ob das Vermehren und das Absterben in allen Schichten des Wassers das gleiche ist.

Unsere Versuchsreihe bietet nach dieser Richtung hin einiges Interesse. Nach den ersten 10 Tagen, in welchen die Temperatur niedrig war, fand sich am Boden die doppelte Keimzahl wie an der Oberfläche. Durch Erhöhung der Wärme wurden günstigere Bedingungen geschaffen; die Kokken waren nach weiteren 10 Tagen gleichmässig durch das Wasser vertheilt. Als nach wiederum 20 Tagen, in welchen die Temperatur etwas ungünstiger war, nochmals untersucht wurde, war das Absterben in der Tiefe grösser als an der Oberfläche. Es hatte sich somit das Verhalten der Organismen, soweit ihre Anordnung an der Oberfläche oder in der Tiefe in Frage kommt, innerhalb von 40 Tagen vollständig umgekehrt. Möglich ist, dass der Luftsauerstoff günstig auf die Erhaltung der Art einwirkte, jedenfalls wird die Grösse des Luftbedürfnisses der einzelnen Arten von entscheidender Wirkung auf das Sedimentiren lebender Mikroorganismen sein.

Rubner[2]) hing in einen Brunnen Glaskolben hinein, die mit Brunnenwasser gefüllt waren, und entnahm mehrere Tage später nach dem Umschütteln aus ihnen und aus dem freien Brunnenwasser Proben, wobei erstere bis zu unzähligen Keimen im Cubikcentimeter enthielten, während letzteres seinen Bakteriengehalt, ungefähr 1000, nicht verändert hatte. Gegen diese Versuche lässt

[1]) Ueber den Desinfectionswerth des Aethylendiaminsilberphosphats etc. Zeitschr. f. Hygiene u. Inf. 16, 189.

[2]) Archiv f. Hygiene 11, 365.

sich einwenden, dass nach Brödtler's[1]) Untersuchungen die Flächen der Gefässe Ansiedelungs- und Vermehrungsgelegenheiten darstellen. Rubner hing dann, um den Beweis noch weiter zu führen, Reagensgläser in den Brunnen hinein, einige mit der Oeffnung nach oben, andere mit der Oeffnung nach unten; erstere enthielten in vier Fällen nach einigen Tagen viele Bakterien, letztere hingegen weniger. Die zwei anderen Versuche (Nr. 2 und 4) aber sprechen nicht für die Sedimentirung. Ein stricter Beweis für das Niedersinken ist durch die Rubner'schen Versuche also auch nicht erbracht.

Emmerich[2]) lieferte denselben für Milzbrandsporen, die er in einen Brunnen schüttete. Bald nachher entwickelten sich aus 1 ccm Brunnenwasser 208, nach 12 Stunden 60, nach 30 Stunden 0 nach fünf Tagen nochmals 40 Milzbrandcolonien, darauf keine mehr. Im Brunnenwasser wachsen weder die Sporen rasch zu Stäbchen aus, es tritt also keine Vermehrung ein, noch sterben sie in kurzer Zeit ab. Das specifische Gewicht der Sporen ist jedoch ein grösseres, als das der Bacillen, und somit wird die Sedimentirung rascher erfolgen.

Als Rubner den Schlamm jenes $1/2$ Jahr alten Brunnens aufrührte, fanden sich in 1 ccm des trüben Wassers $1\,1/2$ Millionen Bakterien, was für ein Niedersinken der Bakterien, oder für ihr Wachsthum im Schlamm, oder, das Wahrscheinlichste, für beides spricht.

Chasanow[3]) und Kotzin[4]) untersuchten die Sedimentirung der Bakterien in einem Reservoir, wohin Morgens das Wasser für das Dorpater Universitätsgebäude gepumpt wurde, und sie fanden fast regelmässig, dass die Zahl der Bakterien Nachmittags geringer war als Morgens, und ferner, dass die oberen Schichten weniger Bakterien enthielten, als die tieferen.

Percy Frankland[5]) untersuchte das in zwei Klärbecken des West Middlesex Wasserwerkes einströmende Themsewasser, und nach einigen Tagen das Wasser der Bassins. Er fand, im Themsewasser, vor dem Sedimentiren 1437, nach dem Verweilen im ersten Bassin 318, nach dem Verweilen im zweiten 177 Bakterien im Cubikcentimeter. Bei der Anlage des New River-Werkes ergaben sich ihm unter denselben Verhältnissen die Zahlen 677, 560 und 183.

---

1) Dissertation. Berlin 1891.
2) Münch. med. Wochenschrift 1888, Nr. 18.
3) Dissertation. Dorpat 1892.
4) Dissertation. Dorpat 1892.
5) Centralbl. f. Bakt. u. Par. 1893, 2, 125.

So viel geht immerhin aus der Gesammtzahl der Versuche hervor, dass das Sedimentiren nicht geleugnet werden kann. Schon der erste über sieben Monate sich erstreckende positive Versuch von Bolton ist nach dieser Richtung beweisend.

Ueber das Sedimentiren der Bakterien in grösseren, in der Natur vorkommenden Wassermassen liegen wenig Beobachtungen vor. Im Capitel VIII haben wir gezeigt, dass im Allgemeinen der Gehalt der grösseren Seen an Mikroorganismen, besonders weiter vom Ufer entfernt, ein recht geringer ist. Die Flüsse werden, auch wenn sie gewöhnlich nicht viel Bakterien enthalten, doch grosse Mengen derselben zur Zeit der Regen in die Seen spülen. Man sollte demnach erwarten, dass der Bakteriengehalt der Seen wenigstens zu Zeiten ein sehr reichlicher wäre, was jedoch nicht der Fall zu sein scheint. Man darf nun schliessen: „Das Flusswasser ist zeitweise keimreich, das Seewasser ist keimarm und der Schlamm am Boden der Seen ist keimreich, also muss ein Sedimentiren der Mikroorganismen stattgefunden haben." Es liegen bereits (s. S. 488) so viele Beobachtungen über den Keimreichthum des Schlammes in weiterer Entfernung vom Ufer vor, dass eine derartige Folgerung gerechtfertigt ist. Indessen ist hierbei nicht zu vergessen, dass der Schlamm des Bodens ein guter Nährboden ist, in welchem ausserdem die schädigende Wirkung des Lichtes nicht mehr zur Geltung kommt; es ist daher eine Vermehrung der niedergesunkenen Bakterien am Boden der Gewässer wahrscheinlich. Wenn auch der Schlamm sehr keimreich ist, so ist damit nicht gesagt, dass die tieferen Wasserschichten mehr Keime als die oberen enthalten. Rubner hat allerdings in seiner schon mehrfach erwähnten Arbeit das specifische Gewicht der Bakterien mit 1,038 und 1,065 festlegen können. Indessen macht sich der Einfluss des Luftsauerstoffes, der Strömungen, der Temperatur etc. geltend und trübt das Bild. So konnte Rubner selbst in seinem Versuchsbrunnen zweimal eine erhöhte Bakterienzahl in der Tiefe nachweisen, 570 bezw. 920 Mikroben im Cubikcentimeter an der Oberfläche und 1830 bezw. 1433 ccm über dem Boden, während im dritten Falle die Menge der Bakterien an beiden Orten gleich war, sie betrug oben 1650, unten 1550.

Fol und Dunant fanden an der Oberfläche des Genfer Sees in drei Versuchen 26, 30 und 90, in 2 bis $2^1/_2$ m Tiefe 16, 41 und 43 bis 50 Bakterien pro Cubikcentimeter Wasser.

Ueber den Keimgehalt, welchen das Wasser des Züricher Sees in verschiedenen Tiefen zeigt, macht Cramer die folgenden Angaben:

Am 5. December 1884, einem stürmischen Tage, ergaben im Mittel:

3 Versuche mit Wasser von 0,5 m unter der Oberfläche		61
3 „ „ „ „ 80 m Tiefe, 2 m üb. d. Grunde		57
3 „ „ „ „ 0,5 m unter der Oberfläche		58
3 „ in 18 m Tiefe und 2 m über dem Grunde		143
am 16. Juni:		
4 Versuche mit Wasser von der Oberfläche	. . . . .	36
3 „ „ „ aus 4 m Tiefe	. . . . . .	37
4 „ „ „ „ 6 m „	. . . . . .	21
am 20. Juni:		
8 Versuche mit Wasser von der Oberfläche	. . . . .	81
4 „ „ „ aus 4 m Tiefe	. . . . . .	175
4 „ „ „ „ 8 m „	. . . . . .	92
4 „ „ „ „ 12 m „	. . . . . .	167

entwickelungsfähige Keime pro Cubikcentimeter.

Aus diesen und den auf Seite 487 u. 488 angegebenen Zahlen lässt sich also ein grosser Unterschied in der Keimzahl der verschiedenen Wassertiefen nicht folgern.

Die Thatsache steht fest, dass ein Wasser schon relativ kurze Zeit nach der Verunreinigung mit einer grossen Zahl von Bakterien derselben wieder verlustig gehen kann.

Einige Beispiele dieser Art sind Seite 477 bis 484 angeführt.

Zweifellos hat die Sedimentirung auf die Reinigung der Flusswässer einen nicht zu verkennenden Einfluss, indessen ist das Niedersinken der lebenden Mikroorganismen nicht die einzige Ursache des Verschwindens der Bakterien aus dem Wasser.

Die anorganischen und abgestorbenen organischen, im Wasser enthaltenen Theile sinken zu Boden, sofern sie schwerer sind als das Wasser. Dieser Vorgang wirkt ebenfalls auf die Entfernung der Mikroorganismen aus dem freien Wasser ein, indem die niedersinkenden Stoffe mechanisch einen Theil der Bakterien mit sich reissen. Den experimentellen Beweis für diese Behauptung hat P. Frankland durch seine bereits erwähnten Schüttelversuche erbracht.

Noch beweisender, weil den natürlichen Verhältnissen mehr entsprechend, sind die Versuche von Krüger[1]). Derselbe schüttete

[1]) Die physikalische Einwirkung von Sinkstoffen auf die im Wasser befindlichen Mikroorganismen. Zeitschr. f. Hygiene 7, 86.

chemisch indifferente Stoffe (Thon, Calciumcarbonat, Kieselguhr, Aluminiumoxyd, Ziegelmehl, Holzkohle, Koks, Sand) in hohe Gefässe mit Wasser, welches unbewegliche, im Wasser häufig vorkommende Bacillen enthielt. Ganz regelmässig, und zwar um so mehr, je langsamer der eingeführte Stoff niedersank, wurde ein grosser Theil der Bacterien mit zu Boden gerissen.

Bratanowicz[1]) machte ähnliche Versuche, er warf Kreide, Thon, Koks, Sand etc. in einen Brunnen, und konnte gleichfalls ein erhebliches Absinken der Keimzahl constatiren.

Eine nicht geringe Anzahl von Bakterien wird ferner durch die im Wasser selbst entstehenden Niederschläge entfernt. Zumal die beim Entweichen von Kohlensäure aus den Bicarbonaten des Calciums, Magnesiums und Eisens entstehenden unlöslichen Carbonate schliessen Bakterien ein und führen dieselben mit in die Tiefe. In den Krüger'schen Arbeiten sind auch hierüber beweisende Zahlenangaben gemacht.

Ferner bringt P. Frankland dafür gute Beobachtungen. Hartem Brunnenwasser wurde so viel Kalkwasser zugesetzt, dass der gesammte kohlensaure Kalk ausfiel. Durch dieses Verfahren wurden zwischen 52 und 99 Proc. aller Bakterien nach kurzer Sedimentirung entfernt.

Die Methode, durch Erzeugung voluminöser Niederschläge mit Hülfe hinzugefügter Chemikalien Abwässer von den darin suspendirten Partikeln, also auch von den Mikroorganismen, zu befreien, ist schon alt und hat sich im Allgemeinen bewährt.

Andererseits sind die niedersinkenden Stoffe zum Theil auch organischer Natur und daher gute Nährstoffe für die Bakterien; sie bilden Nahrungscentren, in deren nächster Nähe die Mikroorganismen in grosser Zahl vorhanden sind, während sie in weiterer Entfernung davon entweder fehlen oder doch seltener sind. Fallen die guten Nahrungsstoffe langsam zu Boden, so folgen die beweglichen Bacillen denselben spontan; die unbeweglichen werden zum Theil eingeschlossen zwischen den einzelnen Fäserchen des Nährsubstrats mit niedergerissen, zum Theil aber von den gröberen Klümpchen angezogen und mit in die Tiefe genommen.

Diejenigen Mikroorganismen aber, welche sich von dem grösseren guten Nährkörper trennen, werden in dem Wasser mit der gerade vorhandenen Nährsubstanz vorlieb nehmen müssen. Entsprechend der Art werden einige Mikroorganismen dazu im

---

[1]) Keimgehalt des Grundwassers in Dorpat und Brunnendesinfectionsversuche. Dissertation 1892.

Stande sein, andere aber nicht; die letzteren sterben in Folge dessen ab.

Von den Mikroorganismen, welche in einen Fluss eintreten, gehören relativ wenige dem Wasser selbst an. Die meisten kommen von der Erdoberfläche, mit den Fäcalien, mit den Hausabwässern etc. in den Strom, aber alle entstammen Medien, welche reicher an Nährsubstanzen sind als das Flusswasser. Sie gelangen also von besseren Lebensbedingungen in schlechtere, und vor Allem ist das der Fall, wenn die suspendirten Partikelchen, die Nährstoffe, ausgefallen sind. Die Folge wird sein, dass alsdann die „fremden" Bakterien wegen der schlechten Ernährungsbedingungen bald absterben, woraus eine bedeutende Abnahme der Mikroorganismen resultirt.

Hierzu kommt dann noch die abtödtende Eigenschaft des Lichtes, welche von Buchner in so schöner Weise für einige Bakterien nachgewiesen ist. Weitere Versuche müssen lehren, wie weit das Licht zerstörend auf die grosse Masse der in den Schmutzwässern enthaltenen Mikroorganismen einwirkt. Von vornherein ist aber die Annahme gerechtfertigt, die Wirkung des Lichtes sei dabei eine bedeutende, denn einerseits hat die Mehrzahl der in Frage kommenden Bakterien bis dahin im Dunklen gelebt, Koth-, Erdbacillen u. s. w., und andererseits concurriren die schädigenden Momente insofern, als niedrigere Temperatur, schlechtes Nährmaterial und Lichtwirkung zusammen kommen, letztere wahrscheinlich zum grösseren Theil in der Form des Wasserstoffsuperoxyds (Dieudonné S. 581).

Soweit bis jetzt unsere Erfahrungen reichen, ist die Selbstreinigung der Flüsse zurückführen:

1. auf das Absterben derjenigen Bakterien, welche nicht zu den anspruchslosen Arten, zu den sogenannten Wasserbakterien gehören, oder welche gegen Lichtwirkung empfindlich sind;
2. auf ein Niedersinken von bewegungslosen Mikroben oder von Dauerformen beweglicher Bakterien;
3. auf ein spontanes Niedergehen der Bakterien mit den festen Stoffen, welche Nahrungscentren bilden;
4. auf ein mechanisches Mitgerissenwerden der Mikroorganismen durch die Sinkstoffe.

Das Verschwinden der Bakterien aus dem Wasser bildet einen Theil der Processe, welche man „Selbstreinigung" nennt und die kurz auf Seite 10 dieses Buches besprochen sind.

Sehr günstige Verhältnisse bietet die Spree. Der Havelsee mit seinem sehr langsam fliessenden Wasser und seiner geringen Schifffahrt bildet für die Spree ein mächtiges „Klärbassin", wo das Schmutzwasser der Stadt Berlin mit reinem Seewasser in ganz erheblichem Grade verdünnt wird, und wo die Bakterien, die in dem klaren Wasser starker Belichtung ausgesetzt sind, zu Boden sinken. So ist es erklärlich, dass die Spree mit 190 000 Keimen im Cubikcentimeter Wasser in den 12 km langen See eintritt und ihn mit 9000 Bakterien im Cubikcentimeter wieder verlässt.

Allerdings haben nur wenige Flüsse den Vorzug, „Klärbassins" in ihrem Laufe zu besitzen, um darin ihre Sinkstoffe abzusetzen; die meisten Flüsse werden daher die suspendirten Stoffe und darunter die Mikroorganismen auf grössere Strecken und während einer längeren Zeit fortführen, als das die Spree thut.

Ausser der Eigenart der suspendirten Substanzen kommt bei der Ablagerung die Tiefe des Flusses, sein Wassergehalt, die Configuration des Bodens und der Ufer, sowie die Schnelligkeit des Stromes in Betracht. In den Theilen des Flusses, in welchen die Strömung eine langsamere ist, kommen die schwebenden Stoffe zuerst zur Ruhe. Dort werden im gegebenen Falle Schlammbänke entstehen können, und die in denselben vorgehenden Zersetzungen werden je nach der Art der Stoffe, der Art der Bakterien, der Temperatur, der Durchlüftung und Durchfeuchtung verschieden sein; es finden dort Oxydationen sowie Reductionen statt.

Die Verunreinigung der Flüsse durch die menschliche Oekonomie und Industrie ist zuweilen eine sehr erhebliche und hat an manchen Orten zu berechtigten Klagen geführt. Ob eine Verunreinigung als lästig empfunden wird, hängt in erster Linie von dem Verhältnisse der Schmutzstoffe zur Wassermasse ab; sodann aber kommt die Beschaffenheit der Schmutzstoffe in Betracht; es macht einen Unterschied, ob z. B. Farbstoffe oder die Abwässer einer Zuckerfabrik oder städtische Abwässer in das Wasser gelangen; man kann also nicht alle Verunreinigungen mit demselben Maassstabe messen.

Aus diesen Verschiedenheiten folgt in Verbindung mit der Eigenart der Wasserläufe naturgemäss, dass auch die sogenannte Selbstreinigung des Wassers der Flüsse eine verschieden lange Zeit und damit eine verschieden grosse Strecke des Flusslaufes in Anspruch nehmen wird. Die *River pollution Commission* hat nachgewiesen, dass in England kein Fluss so lang ist, um aller in seinen Oberlauf gelangten Verunreinigungen wieder ledig zu werden. Von den grossen Strömen des Festlandes lässt sich

das nicht sagen: Es muss, wie schon erwähnt, individualisirt werden.

Man betrachtet einen Fluss dann wieder als rein, wenn das Wasser sich aller aufgenommenen Schmutzstoffe so entledigt hat, dass es in seiner Zusammensetzung und in seinem Aussehen seinen früheren Stand wieder eingenommen hat.

Bis vor Kurzem hat man zum Zwecke des Nachweises der Verunreinigung und der Selbstreinigung allein die chemischen Methoden benutzt. Man bestimmte vornehmlich die gelöste organische Substanz, das Ammoniak, die salpetrige Säure, die Salpetersäure und die suspendirten Substanzen im Schmutzwasser und im Flusswasser vor und nach der Zumischung des Schmutzwassers.

Allein diese Kriterien genügten nicht für alle Fälle. Hulva hat desshalb versucht, zur besseren Beurtheilung der Verunreinigung, welche die Oder durch die Abwässer Breslaus erleidet, auch das durch das Mikroskop wahrnehmbare thierische und pflanzliche Leben oberhalb und unterhalb der Einmündung der Canäle mit in Rücksicht zu ziehen, und merkliche Unterschiede gefunden [1]).

Seit der genaueren Kenntniss der Mikroorganismen hat man diese mit gutem Erfolg zu dem obigen Zwecke verwerthet.

Zunächst ist die bakteriologische Methode geeignet, schnell kommende und schnell gehende Verunreinigungen eines Wassers, wie sie z. B. durch Regengüsse erzeugt werden, rasch und leicht zu constatiren. Es genügt, die Zahl der nach der Verunreinigung gefundenen Mikroorganismen zu bestimmen und mit der vor der Verunreinigung erhaltenen Zahl zu vergleichen, um ein ungefähres Bild von dem Grade der Verschmutzung zu erhalten. Ebenso zeigt die Rückkehr zur gewöhnlich vorhandenen Bakterienzahl, dass die abnormen Verhältnisse geschwunden sind.

Viel wichtiger jedoch ist die bakteriologische Untersuchung zur Abschätzung des Grades und der Dauer der durch städtische Abwässer etc. bewirkten Verunreinigung. Frank hat zuerst die bakterioskopische Methode auf die Berliner Verhältnisse angewendet und sie bewährt gefunden. Die Bestimmung der schwebenden Bestandtheile ist von Frank nicht ausgeführt worden; dahingegen hat er die gelösten Substanzen genau bestimmt, wobei sich ergab, dass die Unterschiede nicht so bedeutend waren, um mit Sicherheit die zuerst zunehmende, später wieder abnehmende Ver-

---

[1]) Beiträge zur Schwemmcanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau.

schmutzung schrittweise verfolgen zu können. Diese Aufgabe wurde aber leicht und in anschaulichster Weise durch Bestimmung der Bakterienzahl ermöglicht. In gleicher Weise hat Praussnitz für München gearbeitet, während Schlatter für Zürich sich mit der bakterioskopischen Methode allein begnügte. Die Frank'-schen Befunde zeigen, dass nach 12 km die Spree den Havelsee mit derselben Bakterienzahl verlässt, mit welcher sie am „Oberbaum" in den Bezirk der Stadt eingetreten ist. Für die Limmat sank der Bakteriengehalt in 11 km, welche der Strom durchlaufen hatte, nicht wieder auf die ursprüngliche Zahl, etwa 200 Bakterien im Cubikcentimeter, herab, er betrug dort noch bis zu 5000. Ebenso wenig war die Isar in Freising, d. h. nach einem Laufe von 33 km, aller Bakterien verlustig gegangen, welche sie durch die Canäle Münchens erhalten hatte; oberhalb Münchens fanden sich durchschnittlich 300 Bakterien, bei Freising noch 2300 im Cubikcentimeter. Auch Heider[1]) konnte für Wien nachweisen, dass bei Hainburg, 40 km stromabwärts, der Keimgehalt der Donau um etwa 3000 bis 4000 Keime höher ist, als oberhalb Wiens bei Nussdorf. Die langsam fliessende Lahn (7 m in der Minute) hat schon nach einem Laufe von 7 km fast die ursprüngliche niedrige Bakterienzahl wieder erreicht (1400 : 2630 Bakterien).

Bei der natürlichen oder künstlichen Reinigung eines Wassers, der „Klärung", kommt es entweder darauf an, in dem Wasser vorhandene Krankheitskeime unschädlich zu machen oder ein Wasser vor Fäulniss zu bewahren. Gewöhnlich geschieht ersteres entweder durch Filtration oder durch Zusatz von Desinficientien, welche meistens zugleich voluminöse Niederschläge bilden. Erweist die bakteriologische Untersuchung, dass das betreffende Wasser während irgend einer Periode des Verfahrens keimfrei oder fast keimfrei ist — die bis jetzt bekannten Krankheitserreger, vor Allem Typhus- und Cholerabacillen, sind weniger widerstandsfähig, als die grosse Masse der in den Schmutzwässern vorkommenden Mikroben —, so ist dem Verlangen nach Abtödtung etwaiger Krankheitskeime genügt.

Um das Wasser vor Fäulniss zu schützen, hat man gleichfalls die Filtration angewendet oder Chemikalien hinzugesetzt und dann durch Sedimentiren geklärt. Hierdurch kann man wohl Keimfreiheit, aber nicht die Entfernung der gelösten fäulnissfähigen Stoffe erreichen. Derartige filtrirte oder mit Chemikalien be-

---

[1]) „Untersuchungen über die Verunreinigung der Donau". Das österreichische Sanitätswesen. Prag 1893.

handelte, zwar bakterienfreie, aber fäulnissfähige Wässer bleiben nur so lange vor der Fäulniss bewahrt, wenn sie nicht stark verdünnt, d. h. in grössere Wasserläufe eingelassen werden, als eine ausgesprochene alkalische oder saure Reaction besteht. Sobald auf irgend eine Weise eine leicht alkalische oder neutrale Reaction wieder hervorgerufen ist, wird das Wasser sofort ein günstiger Nährboden für die Mikroorganismen, und die bis dahin verzögerte Fäulniss beginnt. Bei der Beurtheilung solcher Wässer ist also nicht das Fehlen der Mikroorganismen, sondern die Reaction und die Menge der fäulnissfähigen Substanzen von entscheidender Bedeutung. Ueber die Faulfähigkeit eines Wassers entscheidet somit selbstverständlich nicht die bakteriologische, sondern die chemische Untersuchung.

Auch der nach Zusatz von Kalk, dem Hauptklärmittel, entstehende Schlamm ist fäulnissfähig; daher sind Schlammbänke dieser Art möglichst zu vermeiden — durch nur so viel Zugabe von Kalk, als unbedingt nothwendig ist — und rasch durch Baggerarbeiten zu entfernen. Leider ist der Kalkschlamm für die Landwirthschaft fast werthlos.

G. Das Absterben der Mikroorganismen.

Die Lebensdauer der Mikroorganismen kann unter Umständen eine recht lange sein. Von grösstem Einfluss auf dieselbe ist die Bildung von Dauerformen. Die Dauerfähigkeit der Sporen ist eine verschieden lange, ganz abgesehen von den Unterschieden, welche sich zwischen den endogenen Sporen und den Arthrosporen finden. Ausserdem wird die Dauerfähigkeit der Sporen von ihrem Aufenthaltsorte abhängen; es können z. B. diejenigen Dauerformen, welche jahrelanges Austrocknen vertragen, in feuchter Erde oder gar im Wasser entweder bald auskeimen oder mehr oder minder rasch zu Grunde gehen.

Duclaux[1]) konnte in Flüssigkeiten noch nach fünf Jahren lebensfähige Sporen der *Tyrothrix* nachweisen.

Auch nicht sporenbildende Mikroorganismen können unter sonst günstigen Verhältnissen lange ausdauern. Duclaux beobachtete, dass von etwa zehn Mikrokokken eine Art sich länger als drei Jahre in einem flüssigen Medium hielt und dass 12 unter 15 mit Hefe beschickten Ballons nach acht Jahren noch lebensfähige

---

[1]) Comptes rendus 1885, 9 Janvier. Sur la vitalité des germes de microbes.

Zellen enthielten. Aus 15 unter 65 verschlossenen Kolben, welche von Pasteur zu seinen Versuchen über *Generatio spontanea* gebraucht waren, konnte Duclaux noch nach 20 bis 25 Jahren neue Culturen herstellen. Die Reaction der Flüssigkeit in den fertilen Gefässen war leicht alkalisch, während die sterilen Lösungen entweder stark alkalisch oder sauer reagirten.

Zu den obigen Versuchen sind künstliche Nährlösungen verwendet worden. Dass die Lebensdauer der Bakterien in gewöhnlichem Wasser sich anders verhalte, ist wahrscheinlich; sie wird verschieden sein nach der Art der Organismen, welche in das Wasser gelangen. Miquel[1]) öffnete eine Flasche mit Seinewasser, welche neun Jahre verschlossen gewesen war; ursprünglich hatte dieses Wasser 4800 Bakterien in 1 ccm enthalten, nach dieser Zeit fanden sich 220 lebensfähige Keime. Eine andere Probe mit Vannewasser, die anfänglich 66 Bakterien im Cubikcentimeter enthielt, war nach zehn Jahren vollständig steril, trotzdem im Anfang eine starke Vermehrung der Mikroorganismen stattgefunden hatte. Ueber den Typhus, den Milzbrand, die Cholera wird im Kapitel XIV das Erwähnenswerthe angeführt werden.

Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, dass das Absterben der Organismen allmählich erfolgt; die schwächeren Individuen verfallen zuerst dem Untergange, später folgen die kräftigeren. Sehr gut lässt sich das langsam fortschreitende Absterben beobachten bei Desinfectionsversuchen. Gelangt man mit dem Mittel, z. B. Carbolsäure, an die untere Grenze seiner Wirksamkeit, so erscheint auf den Culturplatten die Colonienzahl vermindert; je concentrirter man das Desinficiens anwendet, oder je länger man das Mittel einwirken lässt, um so mehr sinkt die Zahl, bis zuletzt die Gelatineplatten ganz frei von Colonien bleiben.

Ueber die allmähliche Abnahme der Keime berichtet Roth[2]): er hatte in einem Brunnenwasser 5000 lebensfähige Keime pro Cubikcentimeter gefunden; nachdem das Wasser zwei Tage in verkorkter Flasche gestanden hatte, enthielt es — nach dem Umschütteln — 80000, nach drei Tagen 120000, nach fünf Tagen 60000, nach zehn Tagen 43000 und nach vier Wochen nur noch 2200 Bakterien. Leone fand am fünften Tage eines Versuches eine halbe Million Keime im Cubikcentimeter Wasser, nach einem Monate noch 120000 und nach einem halben Jahre nur noch 95.

Die letzten Gründe, warum das Einzelwesen stirbt, sind uns verborgen; die grosse Frage des Werdens, des Lebens und des

[1]) Revue d'hygiène, Tom. IX, p. 737.
[2]) l. c. S. 158.

Vergehens ist weder für die grossen noch für die kleinen Wesen gelöst. Höchstens lassen sich Momente angeben, welche ein frühzeitiges Absterben bedingen, bezw. den Eintritt des Todes begünstigen. Diese Momente sind, soweit die Mikroben in Betracht kommen, hauptsächlich extreme Temperaturen, schlechte Ernährung und die Einwirkung von schädigenden Stoffen, von Giften.

Die niedrige Temperatur wirkt wesentlich dadurch, dass sie die Vermehrung, die Bildung neuer Generationen verhindert, dahingegen schadet sie dem Einzelwesen weniger, wie aus der langen Conservirung der Bakterien im Eise hervorgeht, ja sie kann sogar mehr als eine höhere Temperatur die Erhaltung der Einzelwesen begünstigen. Wir erinnern ferner daran, dass abwechselndes Gefrieren und Aufthauen erheblich mehr schädigt, als ein längeres Gefrorensein, und dass die Kälte die verschiedenen Arten der Organismen verschieden beeinflusst.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Einwirkung höherer Temperaturen. Dabei tritt ebenfalls, bevor das Leben geschädigt wird, eine Behinderung der Vermehrung auf, welcher nach einiger Zeit, allerdings rascher als bei der Einwirkung der Kälte, das Absterben der vorhandenen Individuen folgt. Im Allgemeinen liegt die Grenze für die Wachsthumsbehinderung bei 50°, während die Grenze für das Absterben bei ungefähr 60° beginnt. Die höheren Temperaturen angepassten Mikroorganismen sind S. 569 erwähnt.

Bezüglich des Absterbens in Folge von Nahrungsmangel kommt für die Mikroorganismen, sofern nicht Sporenbildung auftritt, die Beschaffenheit sowie die Menge des Nährmaterials in Betracht; ein Mangel nach der einen oder anderen Richtung hin hat den Tod zur Folge.

Einige Arten sind allerdings so anspruchslos, dass sie sogar das schon gebrauchte Material wieder benutzen können.

Auch wenn das Vermögen, sich von den Resten der vorangegangenen Geschlechter zu nähren, lange währt und daher ein Nahrungsmangel für einen grösseren Zeitraum nicht eintritt, so wird dennoch schliesslich das Absterben der Mikroorganismen erfolgen, anscheinend durch ihnen schädliche Stoffwechselproducte. Ueber die Natur dieser Gifte ist wenig bekannt. Wohl wissen wir, dass durch Mikroorganismen gewisse, den Pflanzenalkaloiden nahe stehende Stoffe erzeugt werden, welche höher entwickelten Wesen Gefahr und Tod bringen können, dass von den Bakterien, einen Theil ihrer Leibessubstanz darstellend, Toxalbumine und andere Bakterienproteïne gebildet werden; jedoch ist nicht anzunehmen, dass gerade diese Stoffe es sind, welche das Wachsthum der

Bakterien behindern und zuletzt das Absterben der eigenen Art herbeiführen. Dass aber eine Schädigung, ein Abtödten durch die Ausscheidungsproducte eintreten kann, erscheint durch die S. 533 dargelegten Untersuchungen erwiesen.

Wird auf die eine oder andere Weise der Tod der einzelnen Mikroorganismen bewirkt, so kommt bei der Abtödtung der Arten auch noch die Concurrenz in Frage. Lässt man ein Wasser oder eine Nährflüssigkeit längere Zeit stehen und untersucht von Zeit zu Zeit, so sieht man nicht selten, dass anfänglich ganz andere Arten vorwiegen als später; so können unbewegliche Bacillen auf bewegliche, auf diese wieder Kokken folgen etc. Die Verdrängung der einen Art durch die andere darf man sich vielleicht so vorstellen, dass gewisse Bakterien das vorhandene Nährmaterial nach einer bestimmten Richtung hin zerlegen, dass die Zerlegungsproducte jedoch für die Art, welcher dieselben ihre Entstehung verdanken, nicht besonders gute, hingegen für andere Arten sehr passende Nährmedien darstellen. Letztere Organismen werden somit stark wuchern und ihre Spaltungsproducte können wieder anderen Mikroben zur Nahrung dienen u. s. f. Hiermit ist jedoch nicht gesagt, dass eine bestimmte Bakterienart unter allen Umständen die nämlichen Zersetzungen bewirkt; die Untersuchungen einer Reihe von Forschern haben vielmehr ergeben, dass unter verschiedenen Bedingungen von denselben Mikroorganismen verschiedene Umsetzungen bewirkt werden können.

Ferner ist das Nährmaterial, welches sich im Wasser findet, von verschiedener Zusammensetzung. Hat die eine Art der Mikroorganismen das ihr hauptsächlich zusagende Material grösstentheils verbraucht, so gelangt sie unter ungünstige Bedingungen, und die nächst günstigst situirte Art tritt in den Vordergrund. Bei den verschiedenen Umsetzungen kann ferner die Reaction der Flüssigkeit, des Nährsubstrats, verändert werden, was den Sieg der durch die zeitweilige saure oder alkalische Reaction am meisten begünstigten Bakterienart zur Folge haben wird.

Allmählich wird auch der vorhandene Sauerstoff verzehrt, und damit gelangen an die Stelle der aërobiotischen Organismen die anaërobiotischen.

Ausser den Stoffwechselproducten der Bakterien giebt es begreiflicherweise noch andere chemische Verbindungen, z. B. die chemischen Desinficientien, welche die Entwickelung der Mikroorganismen beeinträchtigen oder ganz verhindern.

Besonderes Interesse verdient die K o h l e n s ä u r e, weil sie einerseits vielfach bei den unter Mitwirkung von Mikroorganismen

erfolgenden chemischen Umsetzungen entsteht und andererseits einen normalen Bestandtheil der natürlichen Wässer und zumal der künstlichen Mineralwässer bildet.

Der Einfluss der Kohlensäure auf die Mikroorganismen ist sehr verschieden beurtheilt. In der ersten Choleraconferenz gab R. Koch[1]) an, dass die Kommabacillen in ihrem Wachsthum behindert werden, wenn Kohlensäure auf dieselben einwirkt.

Liborius[2]) zeigte darauf bei Versuchen über Anaërobiose, dass die Entwickelung der Colonien völlig zum Stillstand gebracht werden kann, wenn man die Luft mittelst Kohlensäure aus der Nährgelatine vertreibt oder einen Strom dieses Gases über die Schälchen mit Nährmaterial und Aussaat fortleitet.

Leone (l. c. S. 173) stellte die Behauptung auf, dass die im Wasser enthaltene Kohlensäure die Mikroorganismen abtödte. Er fand in kohlensaurem Wasser 186 Keime im Cubikcentimeter; die Menge derselben sank nach 5 Tagen auf 87, nach 10 Tagen auf 30, nach 15 Tagen auf 20 im Cubikcentimeter, während in den Controlflaschen sich die Zahl innerhalb derselben Zeiten auf Tausende im Cubikcentimeter steigerte. Derselbe Forscher leitete einen Kohlensäurestrom in eine Flasche mit Mangfallwasser und beobachtete, dass die Zahl der Keime nach 14 Tagen nur zwei im Cubikcentimeter betrug, ein Beweis, dass auch nicht unter Druck stehende Kohlensäure genügt hatte, die Bakterienentwickelung zu verhindern.

In ähnlicher Weise arbeiteten Scola und Allessi[3]), sie fanden, dass die Keimzahl mit sinkendem Kohlensäuregehalt zu, mit steigendem abnahm, jedoch geben sie an, dass ihre Experimente auch gegentheilige Daten enthalten.

Scola und Sanfelice sahen, dass unter Druck stehende Kohlensäure, wie im Soda- und Selterswasser, wohl den *Bac. subtilis*, aber nicht den *Proteus vulgaris* schädigt.

Sohnke[4]) führt an, dass aus destillirtem Wasser bereitetes Selterswasser frisch 10 bis 30 Bakterien im Cubikcentimeter enthielt, und dass diese im Laufe von 1 bis 9 Monaten sich auf 8 bis 1 Keim im Cubikcentimeter verminderten.

---

[1]) I. Choleraconferenz. Separatabdruck der Berl. klinischen Wochenschrift, S. 14.

[2]) Beiträge zur Kenntniss des Sauerstoffbedürfnisses der Bakterien. Zeitschrift für Hygiene, Bd. I, Heft 1.

[3]) Estratto d. Bul. d. r. Accademia med. di Roma 1889 — 1890.

[4]) Sohnke, die Bakterienfrage in Bezug auf künstliche Mineral- und kohlensaure Wässer. Zeitschr. f. Mineralwasserfabrikation, Nr. 23, 1886.

Drei aus destillirtem Wasser hergestellte Proben, welche drei bis vier Jahre gelagert hatten, waren keimfrei. In drei von Mineralwasserfabriken benutzten Brunnen barg der Cubikcentimeter Wasser 36750, 42000 und 38750 entwickelungsfähige Spaltpilze; das aus diesen Brunnenwässern hergestellte Sodawasser, über dessen Alter allerdings Angaben nicht zu erhalten waren, enthielt 200, 175 bis 200 und 6060 bis 6600 Bakterien im Cubikcentimeter. Pfuhl[1]) wies in einem Sodawasser 80 bis 100, in einem anderen indessen 20000 Keime im Cubikcentimeter nach.

Die Frage nach dem Verhalten der Bakterien im künstlichen Mineralwasser ist von Wichtigkeit, weil anscheinend Krankheiten durch dasselbe verbreitet werden können; so wird z. B. die Typhusepidemie des Jahres 1884 in Mainz[2]) auf den Genuss inficirten Sodawassers zurückgeführt.

Besondere Berücksichtigung verdient aus diesem Grunde die folgende im Kaiserl. Gesundheitsamte ausgeführte Arbeit, welche mit Rücksicht auf die Krankheitsverbreitung durch Selterswasser unternommen wurde.

Hochstetter[3]) untersuchte das künstliche Selterswasser von fünf Fabriken Berlins, von welchen vier ihre Producte angeblich aus destillirtem und filtrirtem, destillirtem Wasser herstellten. Von 20 frisch untersuchten Flaschen enthielt nur eine weniger als 100 Bakterien pro Cubikcentimeter, eine zwischen 100 und 500, zwei enthielten zwischen 500 und 1000, sechs zwischen 1000 und 10000, acht zwischen 10000 und 75000, und in zwei Flaschen war die Anzahl der Keime unzählbar. Als mehrere Flaschen einige Tage im Keller gelegen hatten, ergab die Untersuchung abermals einen grossen Keimreichthum, so dass die Lagerung von wenig Tagen zweifellos ohne Einfluss geblieben war. Hochstetter liess daher seine Flaschen lange Zeit liegen, und zwar zwischen 35 und 206 Tagen. Die ersten 17 Flaschen dieser Serie hatten fünf Wochen auf Eis gelegen, ihr Keimgehalt schwankte zwischen 30 und 50000, von den 17 Flaschen enthielten neun über 10000 Bakterien im Cubikcentimeter. Die später untersuchten Proben verhielten sich ähnlich, so dass ein näheres Eingehen auf die

---

[1]) Pfuhl, Aus dem Garnison-Lazareth Altona. Bakterioskopische Untersuchungen. Deutsche Militärärztliche Zeitschrift 1886, Nr. 1.

[2]) Die Typhusepidemie in Mainz. Ber. d. Geh. Med.-Raths Dr. Hellwig an das Grossherzogl. Ministerium d. Innern. Abth. f. öffentl. Gesundheitspflege. Mainz 1885.

[3]) Ueber Mikroorganismen im künstlichen Selterswasser. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte, Bd. II.

Versuchsresultate überflüssig erscheint; nur sei erwähnt, dass eine der sechs Flaschen, welche 203 bis 206 Tage liegend im Keller aufbewahrt worden war, im Cubikcentimeter 3 Bakterien, vier zwischen 1030 und 14000 und eine 147000 Bakterien enthielt. Das Wachsthum der aus dem Selterswasser gewonnenen Colonien war ein sehr langsames.

Die Versuche Hochstetter's zeigen mithin, dass der Bakteriengehalt kohlensäurereicher Wässer ein sehr verschiedenartiger sein kann, und dass die Kohlensäure demnach durchaus nicht in gleicher Weise die Entwickelung aller Mikroorganismen beeinträchtigt oder verhindert. Sie wirkt auf einige Mikroorganismen direct tödtend, auf andere wachsthumbeschränkend, auf dritte gar nicht ein. Für die Herkunft der Mikroben im Selterswasser giebt es verschiedene Quellen. Es kann das zur Verwendung gekommene destillirte Wasser längere Zeit gestanden haben, und während dieser Zeit eine Vermehrung der Bakterien eingetreten sein; auch kann von dem Flaschenspülwasser etwas zurückgeblieben sein, und ferner können von Filtern aus (Durchwachsen der Filter mit Bakterien) Mikroorganismen in das zur Selterswasserfabrikation dienende Wasser gelangt sein; Selterswasser, aus Brunnenwasser fabricirt, erhält seine Bakterien selbstverständlich grösstentheils aus letzterem.

Nachdem durch die soeben erwähnten Versuche die Haltbarkeit mancher Arten von Mikroorganismen im Selterswasser erwiesen war, wurden von Hochstetter pathogene Keime in dasselbe übertragen.

Milzbrandbacillen starben in kürzester Zeit ab, die längste erwiesene Lebensdauer betrug eine Stunde, dahingegen hielten sich Milzbrandsporen unbegrenzt lange. Typhusbacillen hielten sich bis zu fünf Tagen im Selterswasser. In acht Versuchen mit 56 Flaschen Selterswasser wurde das Verhalten der Cholerabacillen geprüft; immer waren dieselben in längstens 24 Stunden abgestorben, konnten jedoch in einigen daraufhin untersuchten Proben bis drei Stunden nach der Einführung nachgewiesen werden. Dieses rasche Absterben war ausschliesslich bedingt durch die Kohlensäure und nicht etwa durch die anderweitige chemische Beschaffenheit des Wassers; denn Selterswasser, welchem durch Erhitzen die Kohlensäure entzogen war, zeigte noch am 19. Tage lebende Cholerabacillen. Ebenso wenig übte der Druck von zwei Atmosphären auf die Lebensdauer der obigen Bacillen irgend welchen Einfluss aus.

Kohlendioxyd durch Wasser geleitet, welches die erwähnten Mikroorganismen enthielt, tödtete sie in kürzester Zeit.

Hochstetter hat mithin die Angaben früherer Forscher über die Giftigkeit der Kohlensäure mehreren Mikroorganismen gegenüber bestätigt, aber auch den Nachweis geliefert, dass Krankheitskeime bis zu einer gewissen, eng begrenzten Zeit durch Selterswasser übertragbar sind.

Ein Selterswasser oder Sodawasser, welches acht Tage alt ist, enthält keine Typhuskeime, ein Selterswasser, welches einen Tag alt ist, keine lebenden Cholerakeime mehr.

Man thut daher gut, zur Zeit einer Typhus- bezw. einer Choleraepidemie das künstliche Selterswasser, sofern es nicht aus ganz unverdächtigem Wasser fabricirt worden ist, mindestens eine bis zwei Wochen bezw. mindestens einen bis einige Tage ablagern zu lassen, um sich vor Infection zu schützen.

XII.

Die Schwankungen im Bakteriengehalt ein und desselben Wassers.

Schon aus früheren Angaben ist ersichtlich, dass der Reichthum an Mikroorganismen in einem und demselben Wasser zu verschiedenen Zeiten nicht der gleiche ist. Ausführliche Beispiele dieser Art liefert unter Anderen H. Buchner, dessen Untersuchungen je acht Tage aus einander liegen.

Münchener Wasser.

Datum	Bakterien im Cubikcentimeter			
	Alte Isar-Caserne, Pumpbrunnen	Hofgarten-Caserne, Pumpbrunnen Nr. 2.	Neue Isar-Caserne, Laufbrunnen (älteres Wasserwerk)	Garnison-lazareth, Neue Mangfallleitung
1885:				
8./6.	200	88	300	65
15./6.	160	128	150	47
22./6.	300	60	180	18
1./7.	1200	600	1500	180
8./7.	600	1 200	86	52
15./7.	64	4 000	32	13
21./7.	44	80	56	34
29./7.	2000	10 000	82	7
3./8.	8000	400	78	46

Um zu veranschaulichen, in welcher Weise die Bakterienbefunde ein und desselben Wassers innerhalb ganz kurzer Zeiträume schwanken können, stellen wir in der folgenden Tabelle

die Ergebnisse einiger von de Blécourt (l. c.) ausgeführten Versuche zusammen.

Brunnen im physiologischen Laboratorium zu Groningen	Zeit	Zahl der Colonien im Cubikcentimeter	Wasserleitung in Groningen	Zeit	Zahl der Colonien im Cubikcentimeter
15. Juni	9 a. m.	715	15. Juni	11 a. m.	685
" "	11½ a. m.	686	" "	2½ p. m.	165
" "	2 p. m.	986	" "	7 p. m.	223
" "	6½ p. m.	1023			
			16. "	11 a. m.	367
16. "	11 a. m.	3366	" "	2½ p. m.	779
" "	2½ p. m.	3538	" "	4½ p. m.	638
" "	4½ p. m.	2963			
" "	7 p. m.	1954	17. "	9½ a. m.	241
			" "	1 p. m.	765
17. "	9½ a. m.	1927	" "	5 p. m.	781
" "	1 p. m.	1739	" "	7 p. m.	1727
" "	5 p. m.	1367			
" "	7 p. m.	1405			

Die Schwankungen im Gehalt ein und desselben Wassers können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden.

Bei Flüssen, Bächen und Seen, überhaupt bei allen offenen Wässern, kommen in erster Linie die durch die Schneeschmelze Regengüsse, Abwässer etc. bedingten unreinen Zuflüsse in Betracht; alsdann verdienen die Verschmutzungen Beachtung, welche durch das Aufwühlen des Schlammes am Boden und an den Ufern entstehen, sei es, dass der Wind das Wasser stark bewegt, sei es, dass auf irgend eine andere Weise, z. B. durch die Räder oder Schrauben der Dampfboote, die Wellen an das Gestade geworfen werden, von wo sie mit Bakterien beladen zurückströmen. Gegen diese Momente sind die übrigen als geringfügig zu bezeichnen, wenn sie auch ihren Einfluss geltend machen.

Bei den Quellen kommen grosse Unterschiede nicht häufig vor. Es ereignet sich indessen, dass durch starke Regengüsse u. s. w. die hochliegenden unterirdischen Wasserläufe Bakterien zugeführt erhalten.

Bei einigen centralen Wasserversorgungen, welche Grundwasser schöpfen oder, der nicht immer bewiesenen Annahme nach,

durch den Boden filtrirtes Flusswasser benutzen, wird zuweilen nach heftigen Regengüssen das Wasser trübe. Libbertz fand das Wasser der Frankfurter Leitung keimfrei; nach einigen regnerischen Tagen enthielt es jedoch 40 bis 60 Bakterien pro Cubikcentimeter. Hueppe giebt für Wiesbaden an, dass das Wasser der „Sammeldohlen", welche dem natürlichen Quellwasser eine erhebliche Menge Grundwasser beimischen, durch heftigen Regen nach vorhergegangener Dürre so trübe werden könne, dass die erste Füllung des Reservoirs keine Verwendung findet.

Die bakteriologische Prüfung gewährt uns mithin Anhaltspunkte, um die Bedeutung dieser Trübungen zu beurtheilen, und ist daher geeignet, wie die Wirkung der künstlichen, so die der natürlichen Filtration zu controliren.

Der Keimgehalt des Wassers der Wasserleitungen mit Sandfilterbetrieb wird besonders durch drei Momente beeinflusst:

Durch die Reinigung der Filter und, in allerdings erheblich geringerem Grade, durch Schwankungen im Druck, sowie durch den Gehalt des Rohwassers an Bakterien.

Diese Verhältnisse traten bei den Berliner Wasserwerken, welche das Wasser zum Theil aus dem Tegeler See, zum Theil unweit Stralau aus der Spree entnahmen, klar zu Tage. Im Allgemeinen liefert das Tegeler Werk, welches mit einem Hochreservoir und einem an Sinkstoffen armen Rohwasser arbeitet, das bakterienärmere Wasser. Das Stralauer Werk war schlechter gestellt, es besass kein Reservoir und war auf das mit Sinkstoffen stark beladene Spreewasser angewiesen, was im Betriebe Druckschwankungen nach dem stündlichen Bedarf und die Nothwendigkeit einer öfteren Filterreinigung zur Folge hatte. Der Bakteriengehalt des filtrirten Spreewassers war daher in der Regel etwas grösser, als der des filtrirten Wassers aus dem Tegeler See und zumal veränderlicher. Das zeigt sich besonders, wenn man die Leistungen einzelner Filter mit einander vergleicht. Da die Filter nicht alle zur gleichen Zeit gleich gut arbeiten, so ist erforderlich, dass die bakteriologische Prüfung des Wassers einer Sandfilteranlage sich auf das Wasser jedes einzelnen Filters erstreckt. Ist ein Filter unter mehreren schlecht, so braucht das im Bakteriengehalt des Gesammtwassers nicht immer zum Ausdruck zu kommen, die Untersuchung des Filtrats jedes einzelnen Filters giebt erst sichere Auskunft.

Bei Wasserwerken, welche Reservoire besitzen, ist darauf zu achten, dass der Schlamm, welcher sich allmählich am Boden absetzt, nicht bewegt und nicht mit in die Leitungen gespült werde;

seinem Eintritt wird sofort ein Ansteigen der Bakterienzahl folgen. Längeres Verweilen des Wassers in den Reservoiren und Leitungen wird gleichfalls in den meisten Fällen eine Vermehrung der Mikroorganismen nach sich ziehen.

In Petersburg hat nach den Angaben von Poehl auf der Wyborger Seite das Leitungswasser nur in den zur medicinischen Akademie gehörigen Bezirken die erforderliche Circulation. Eine in der Akademie entnommene Probe enthielt 9538 Bakterien pro Cubikcentimeter. In den übrigen Bezirken ist die Bewegung des Wassers viel geringer, eine von dort geschöpfte Probe enthielt daher 23 712 Keime im Cubikcentimeter.

Becker[1]) constatirte in sieben zu verschiedenen Zeiten geschöpften Wasserproben aus den Auslasshähnen der Gothaer Wasserleitung

9, 50, 19, 14, 7, 21, 12

entwickelungsfähige Keime pro Cubikcentimeter, während aus zwei anderen Proben, welche er entnommen hatte, nachdem die Leitung Tags vorher längere Zeit abgestellt war, sich 312 und 101 Colonien pro Cubikcentimeter entwickelten.

Die Wiener Hochquellenleitung ergab nach v. Frisch bei den constant laufenden Brunnen im Mai und Juni

8, 13, 28, 42, 25, 34, 13 Colonien,

während zu denselben Zeiten das Wasser aus einem nur bei jeweiligem Gebrauch geöffneten und im vierten Stock eines Hauses belegenen Ausflusshahn, nachdem man es vor dem Einfüllen in die Versuchsgefässe fünf Minuten hatte laufen lassen, 574, 571 und 531 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter auf der Gelatine zum Auskeimen kommen liess.

Bei den Brunnen kann der Unterschied in der Keimzahl bedingt sein zunächst durch dieselben Bedingungen wie bei den offenen Wässern, d. h. durch zufällige Verunreinigungen oder durch Schmutzzuflüsse, welche von unten, oben oder von der Seite her continuirlich oder discontinuirlich in den Brunnenkessel eindringen. (Siehe Seite 499 und 522.)

Sodann bewirkt die ungleichmässige Vertheilung der Mikroorganismen Schwankungen im Keimgehalt. Die Bakterien halten sich da auf, wo sie die besten Lebensbedingungen finden. Einige Arten werden daher vorwiegend an der Oberfläche leben, andere schliessen sich den schwebenden Partikelchen an und wieder andere vermehren sich am Boden oder an den Wänden.

---

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte, Erfahrungen u. s. w. Bd. 1.

Ausserdem sind manche Organismen durch eine mehr ode weniger lockere Schleimschicht mit einander vereint, sie bilde somit Verbände in dem Wasser. Gelangt zufällig eine diese Bakterienanhäufungen in eine Probe hinein, so werden viel Bak terien gefunden, während die nächste Probe, wenn ihr die An häufungen fehlen, sich als nahezu keimfrei erweisen kann. Selbs verständlich sind die Spaltpilze auch in den offenen Wässer vielfach verschieden vertheilt. Weiter übt die Temperatur, da Licht, die veränderte chemische Zusammensetzung ihren Einflus aus. Sind diese Momente bei der Stagnation eines Brunnenwasser ungünstig, so wird eine geringe, sind sie günstig, so wird ein grössere Keimzahl vorhanden sein, jedoch muss dann in letzterer Falle die Vermehrung stärker sein als das Absterben und da Sedimentiren zusammengenommen.

Werden die am Boden des Brunnens liegenden Bakterie aufgerührt, sei es durch das Eindringen des Schöpfgefässes in di tieferen Regionen, sei es durch das scharfe Ansaugen bei tie stehendem Saugkopf des Pumpenrohres, so resultirt wiederum ei erhebliches Ansteigen der Zahl der Bakterien.

Sind so schon die Ursachen für den Wechsel im Bakterien gehalt eines Brunnenwassers sehr zahlreich und verschieden i ihren Wirkungen, so kommt noch hinzu, dass die in einer abge pumpten Probe enthaltenen Bakterien auch von der Pumpe, ihrem Gestänge und ihrem Rohre stammen können, von wo sie durc Zufälligkeiten ganz unbestimmbarer Natur abgerissen werden Besteht die Pumpe ganz oder theilweise aus Holz, so bildet si sogar ein gutes Nährsubstrat für Bakterienwucherungen.

Von grosser Wichtigkeit ist es, darüber sichere Auskunft z erhalten, ob die in dem Brunnenwasser aufgefundenen Bakterie der Oberfläche der Erde, den oberen Bodenschichten oder dem Grundwasser entstammen, oder ob sie durch Vermehrung zufällig in den Brunnen gerathener Keime entstanden sind. In den beiden ersteren Fällen würden, wie bereits früher erwähnt ist, gelegent lich auch pathogene Keime mit den unschädlichen Bakterien ein dringen und eine Gefahr bedingen können, während diejenigen Bakterien, welche vor langer Zeit zufällig in den Brunnen ge langten und sich dort vermehrten, die eigentlichen „Wasserbakterien" oder die den Brunnenwandungen anhaftenden oder am Pumpwerk sitzenden Mikroorganismen als harmlos anzusehen sind.

Man hat vielfach angenommen, dass sich aus einer starken Verminderung der Keimzahl eines Brunnenwassers beim Abpumpen

das Nichtvorhandensein unreiner Zuflüsse erschliessen lasse; diese Annahme trifft jedoch gewöhnlich nicht zu.

Um das zu beweisen, muss zunächst auf die Wirkung des Abpumpens eingegangen werden.

Heraeus zeigte, dass unabhängig von den gelösten Substanzen diejenigen Brunnen die wenigsten Keime enthielten, welche am meisten benutzt wurden.

Betrachtet man die in der Arbeit von de Blécourt[1]) enthaltenen Tabellen, so stellt sich gleichfalls heraus, dass die öffentlichen Brunnen Groningens, also diejenigen, welche am meisten abgepumpt werden, durchschnittlich nicht so viel Mikroorganismen enthalten, als die privaten.

Maschek[2]) erhielt bezüglich des Keimgehaltes der Brunnen etwas andere Resultate; er theilt die von ihm untersuchten Brunnen in drei Classen, in sehr stark benutzte, stark benutzte und schwach benutzte.

Es enthielten

sehr stark	stark	schwach	Keime	
benutzte Brunnen			zwischen	und
1 [3])	—	—	10 —	20
—	1	1	30 —	50
—	1	—	100 —	300
4	4	1	300 —	500
2	5	7	500 —	1000
2	14	5	1000 —	2000
3	5	3	2000 —	3000

Bolton giebt an, er habe gefunden, dass nach anhaltender starker Wasserentnahme eine wesentliche Verminderung des Bakteriengehaltes im Brunnenwasser eintrete, doch erwähnt er auch einige Ausnahmen. In einem Falle hatte der Brunnen vor dem Schliessen 152 bezw. 232 Mikroben im Cubikcentimeter; das erste Wasser nach dreizehnstündiger Pause enthielt 44 bezw. 32 Keime im Cubikcentimeter, nach 15 Minuten währendem Pumpen fanden sich 1000 bezw. 760 und nach zweistündigem Pumpen 108 bezw.

[1]) Quantitatief bakteriologische onderzoekingen over het Groninger grond- en leidings water. Groningen 1885, pag. 44 — 62.

[2]) Briefliche Mittheilung.

[3]) Kasernenbrunnen 33 m tief, mit Dampfmaschine gepumpt, um das zum Bau der Kaserne erforderliche Wasser zu liefern.

105 Bakterien. Der zweite Brunnen enthielt in der ersten Wasserprobe nach zwölfstündiger Pause 40 bis 60 Mikroorganismen, nach einstündigem Pumpen indessen 220 bezw. 300 und nach anderthalb-, zwei- und dreistündigem Pumpen je 60 Keime im Cubikcentimeter.

M. Gruber[1]) citirt eine Angabe von Meeraus, „Die Wasserversorgung von Linz“:

Das Wasser eines grossen Versuchsbrunnens enthielt im Cubikcentimeter

beim Beginn des Schöpfens	Tausende von Keimen
nach achttägigem, ununterbrochenen Auspumpen mittelst Centrifugalpumpe . .	472
nach vierzehntägigem Pumpen	22
nach fünfzehntägigem Pumpen	10

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass im Allgemeinen durch längere Zeit dauerndes Abpumpen, d. h. eine Entfernung des im Brunnenkessel ursprünglich vorhandenen Wassers und Nachströmen neuen Wassers der Keimgehalt sinkt, dass aber Fälle vorkommen, in welchen die Herabminderung der Keimzahl ganz ungemein lange auf sich warten lässt, oder gering ist, oder überhaupt fehlt.

Dieser Sachverhalt erklärt sich, ganz abgesehen von der Keimfreiheit oder dem Keimreichthum des zufliessenden Wassers durch die Grösse der Wassermenge in den Brunnenkesseln, durch die Eigenthümlichkeiten ihrer Wandungen und der Pumpen, sowie durch die Lage des Saugers, ob letzterer Brunnenschlamm aufnimmt oder nicht.

Sehr schwer ist es, einen Brunnen durch Abpumpen gänzlich von den darin befindlichen Bakterien zu befreien. Heider, so erzählt Gruber (l. c. S. 422), liess einmal drei Tage hindurch ununterbrochen aus einem 8 m langen und 5 cm weiten Röhrenbrunnen Wasser pumpen mit einer Förderung von 20 Litern in der Minute. Die zuletzt aufgefangene Probe enthielt noch 174 Keime im Cubikcentimeter, obwohl das Grundwasser, wie anderweitige Beobachtungen lehrten, keimfrei war. An der Brunnenwand, an dem Pumpenrohr, in der Pumpe, zwischen den kleinen an festen Gegenständen haftenden Algen u. s. w. befinden sich Mikroorganismen. Wenn es auch gelingt, die frei im Brunnen-

[1]) Die Grundlagen der hygienischen Beurtheilung des Wassers. Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege 25, 415.

wasser befindlichen Spaltpilze durch fleissiges Pumpen zu entfernen, so ist doch nicht zweifelhaft, dass die soeben erwähnten Keime theilweise zurückgehalten werden; sie mischen sich dann in mehr oder minder grosser Zahl dem Wasser bei und bilden „constante und unvermeidliche Versuchsfehler“ (Plagge und Proskauer).

Würde man die Grösse des „Versuchsfehlers“ kennen, hätte man eine gewisse, fest normirte Zahl für denselben, so würde deren Ueberschreitung, sofern der Brunnen wirklich abgepumpt ist, für unreine Zuflüsse entweder aus den oberflächlichen Bezirken, oder aus den tiefen, das Grundwasser führenden Lagen sprechen.

Um die Grösse dieser Zahl kennen zu lernen, und den Einfluss eines consequenten, lange fortgesetzten Abpumpens auf die Brunnen zu bestimmen, sind sowohl Röhren- als Kesselbrunnen gesondert zu untersuchen.

Die einfachsten Verhältnisse bieten die Röhrenbrunnen. Die von uns dem Versuche unterworfenen Röhrenbrunnen sind sämmtlich bis in eine Tiefe von 4 bis 5 m getrieben und stehen höchstens 1 m tief in der wasserführenden Schicht, welche aus altem Saalegeröll besteht.

Nimmt man die Rohrweite mit 5 cm und die Höhe des Wasserstandes mit 1 m an, so beträgt die Wassermenge in jedem Brunnenrohre etwa 2 Liter, die Capacität des ganzen Rohres zwischen 8 und 10 Litern.

In einer halben Stunde unausgesetzten Pumpens wurden, wie die Messungen ergaben, gegen 300 Liter Wasser gehoben. Hierdurch wurde also in jedem einzelnen Falle das ursprünglich vorhandene Wasser 150 mal erneuert. Aus der umstehenden Tabelle ergiebt sich der Einfluss, welchen ein solches energisches Abpumpen auf den Keimgehalt des Wassers ausübte.

In der zweiten Versuchsreihe wurde ein 4,8 m tiefer Röhrenbrunnen, welcher 1,10 m im Grundwasser stand und dessen Durchmesser 5 cm betrug, an neun auf einander folgenden Tagen abgepumpt.

Die Menge des Wassers, welche bis zum Grundwasserspiegel in dem Pumpenrohre stand, betrug 2,1 Liter; war das ganze Rohr gefüllt, so betrug die Wassermenge ungefähr 10 Liter.

Nach Beginn des Pumpens, sodann nach einer Entleerung von 1,1 cbm Wasser und zuletzt nach Entleerung von im Ganzen 2,2 cbm Wasser, d. h. nachdem die ursprünglich vorhandene Wassermenge 500- und 1000 mal erneuert war, oder nachdem die ganze

Datum der ersten und der zweiten Untersuchung	Brunnen	Anzahl der Bakterien vor dem Abpumpen	Anzahl der Bakterien nach dem Abpumpen	Anzahl der Schimmel vor dem Abpumpen	Anzahl der Schimmel nach dem Abpumpen	Klarheit bezüglich Trübung	Bemerkung
21./2.	A.	185 172	21 14	—	—	Klar	Mehrere Tage benutzt
14./5.	„	490 380	104 115	—	—	Klar	
21./2.	B.	178 135	188 155	—	—	Das Wasser ist immer etwas trübe	Täglich wird ung ½ cbm Wasser Brunnen entnom
6./5.	„	16 26	15 16	13 27	18 19		
21./2.	C.	16 17	10 18	—	—	Klar	Tägliche Entnal ungefähr ¾ c
6./5.	„	54 63	34 65	57 52	24 48	Klar	
21./2.	D.	22 24	16 18	—	—	Klar	
6./5.	„	46 61	42 41	16 23	20 30	Vor und nach dem Pumpen sehr leicht getrübt, „nicht ganz blank“, Rost	
18./3.	E.	704 610	104 90	—	—	Vor dem Pumpen leicht gelbröthlich, nach dem Pumpen klar	Tägliche Entnal ungefähr 1 cb
18./3.	F.	4070 4400	3700 1900	—	—	Vor dem Pumpen deutlich trübe, grau; nach dem Pumpen klarer, aber noch nicht ganz klar	Täglich wird ung ½ cbm entnom
14./5.	„	150 250	900 840	—	—	Vor dem Abpumpen klar, nach dem Abpumpen erdige Partikel	
4./4.	K.	40 20 60	37 305 194	98 98 52	10 14 24	Klar, aber vor dem Pumpen etwas röthlich	Sehr stark benu täglich 2 bis 3 c
6./5.	„	42 40 34	16 2 6	5 8 20	19 25 27	Vorher ganz leicht getrübt, nachher klar	

im Rohre stehende Wassersäule 100- und 200 mal entfernt worden war, wurde der Keimgehalt bestimmt.

Es fanden sich in 1 ccm des untersuchten Wassers Bakterien:

Datum	Anfang	nach 1,1 m_3	nach 2,2 m_3	Datum	Anfang	nach 1,1 m_3	nach 2,2 m_3
6./7.	1200	162	120	11./7.	175	186	117
	—	380	460		250	245	170
7./7.	476	800	2750	12/7.	128	43	74
	414	900	1800		131	37	46
8./7.	265	—	305	13./7.	166	115	60
	290	—	290		182	90	64
9./7.	218	950	52	14./7.	127	280	250
	274	480	108		142	229	300
10./7.	63	236	235				
	122	400	240				

In beiden Versuchsreihen tritt ein bedeutendes Schwanken im Keimgehalt zu Tage. Bei einigen der Brunnen ist die Bakterienzahl vor dem Abpumpen gross und nimmt mit der Dauer des Abpumpens ab, bei anderen ist sie anfänglich gering und nimmt beim Abpumpen zu. Nicht selten fällt mit dem Ansteigen der Mikroorganismen bei der energischen Entleerung der Brunnen eine Trübung des Wassers zusammen; der am Boden und in nächster Nähe des Rohres liegende feine Schlamm mit den darin niedergesunkenen Mikroben war mit hinaufgerissen worden.

Andererseits fällt nicht immer der grössere Bakteriengehalt mit einer Trübung zusammen; man darf daraus folgern, dass Bakterien, welche irgendwo im Rohre oder in der Pumpe an einer geschützten Stelle sich entwickelt hatten, durch das kräftige Pumpen entfernt wurden und sich dem Wasser beimischten.

Gleichmässigere Resultate hat C. Fränkel[1]) bei einem 8 m tiefen, in reinem Sande stehenden Röhrenbrunnen Berlins erhalten. Er fand im Cubikcentimeter Wasser:

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 6, 32.

Datum	des 1 ten Liters	des 500 sten Liters	Datum	des 1 ten Liters	des 500 sten Liters
10./4.	7 200	54	14./4.	verfl.	42
11./4.	7 000	42	16./4.	6 400	360
12./4.	11 200	160	17./4.	11 200	110
13./4.	verfl.	20	19./4.	üb. 6 000	20

Indessen auch diese Zahlen weichen nicht unwesentlich von einander ab.

Die Schlussfolgerung lautet also: Für Röhrenbrunnen hat das starke Abpumpen keine gleichmässige Wirkung und es ist bei keiner der angewendeten Versuchsanordnungen gelungen, den sog. Versuchsfehler für die betreffenden Brunnen zu finden.

Um über die Einwirkung energischen Abpumpens von Kesselbrunnen auf den Keimgehalt Aufschluss zu erhalten, sind von Maschek in Leitmeritz sehr sorgfältig ausgeführte Versuche in grosser Anzahl angestellt worden, von welchen wir einige anführen:

Maschek bestimmte bei jedem einzelnen Brunnen seine Tiefe und Weite, den Wasserstand, die Art der Pumpe, die Weite der Rohre, die Menge des entnommenen Wassers, und rechnete dann aus, wie viel von dem ursprünglich vorhandenen Wasser beim Schluss des Versuches noch im Brunnen verblieben war. Nach Bestimmung der Zahl der Mikroorganismen durch das Plattenverfahren bei Beginn des Versuches (Rubrik Nr. 12 der Tabelle) stellte Maschek nach mehrstündigem Abpumpen eine zweite Untersuchung des Bakteriengehaltes an (Nr. 13 der Tabelle); dieser folgte zum Schluss des Versuches eine dritte Untersuchung (Rubrik Nr. 14). Sodann stellte der Autor anderweitig durch Rechnung die Menge der Bakterien fest, welche schliesslich in dem Wasser noch hätte vorhanden sein müssen (Rubrik Nr. 15 der Tabelle).

Die Differenzen zwischen den beiden letzteren Zahlen in Verbindung mit den in Rubrik Nr. 12 aufgeführten ergeben den Werth des Abpumpens. Eine weitere, gewöhnlich am folgenden Tage entnommene Probe (Rubrik Nr. 17) giebt die Vermehrung zwischen dritter und vierter Probeentnahme an.

(Siehe Tabelle auf Seite 620/21.)

Aus diesen Versuchen folgt, dass es sehr schwer ist, bei Brunnen mit grossem Wassergehalt das ursprünglich vorhandene Wasser durch Pumpen vollständig zu entfernen. Wenn bei Brun-

nen mittlerer Grösse dazu mehr als sechs Stunden und bei weiten Brunnen mehr als zwölf Stunden ununterbrochener Arbeit erforderlich sind, so verbietet sich in vielen Fällen ein vollständiges Auspumpen von selbst. Die Einwirkung des Pumpens auf den Keimgehalt des Wassers erwies sich als unsicher, sie wurde ausser durch die Zeit des Pumpens am meisten durch die Wassermenge im Brunnen beeinflusst. Bei einem Brunnen mit 119 cbm Wasser sank die Keimzahl innerhalb 12 Stunden von 2750 auf 1064, bei einem anderen Brunnen mit 6 cbm Wasser von 458 auf 68, bei einem dritten mit nur 0,5 cbm Wasser in achtstündiger Arbeit von 896 auf 63. Von Einfluss ist natürlich auch die Zahl der ursprünglich vorhandenen Keime: 5100 Bakterien, welche auf 510 reducirt wurden, stehen 37, die nur auf 25 zurückgebracht werden konnten, gegenüber; allerdings war in letzterem Falle die Wassermenge fast doppelt so gross als in ersterem.

Aus den Untersuchungen Maschek's lässt sich schliessen, dass bei Kesselbrunnen durch ein stundenlang dauerndes, ununterbrochenes Abpumpen wohl eine Verminderung der Bakterien zu erzielen ist, dass indessen allgemeine Regeln bezüglich der Grösse der Keimabnahme, der Grösse des „Versuchsfehlers“ sich nicht aufstellen lassen.

Ist somit einerseits die Zahl der Bakterien in einem Brunnenwasser eine sehr schwankende, von Aeusserlichkeiten und Zufälligkeiten vielfach abhängige, ist andererseits das Abpumpen vieler Brunnen kaum ausführbar und die Grösse der durch das Abpumpen erreichbaren Keimabnahme nicht einmal für Rohrbrunnen sicher zu bestimmen, dann kann uns auch die bakteriologische Untersuchung eines Brunnenwassers gewöhnlich eine Auskunft über die Herkunft der Bakterien nicht geben und ist somit in dieser Hinsicht zwecklos.

Selbst wenn durch intensives Abpumpen die Bakterienzahl bis zu einer gewissen niedrigen Grenze abnimmt, so ist dadurch noch nicht constatirt, dass keine Keime zufliessen, sondern nur erwiesen, dass zu der betreffenden Zeit entweder keine oder relativ wenig Keime in den Brunnen gelangen.

Die unreinen Zuflüsse, welche die Bakterien zuführen, können nämlich discontinuirliche sein, z. B. nur statthaben nach Regengüssen, oder wenn Waschwasser ausgegossen wird, oder wenn in einem nicht weit entfernt liegenden, mit Schmutzwasser gefüllten

Datum, Wassertemperatur Celsius, und Entnahmestelle	Brunnentiefe, Weite und Wasserstand in Metern	Ausmauerung des Schachtes	Pumpwerk. Art der Rohre. Weite derselben in Millimetern. Gestänge	Geologische Beschaffenheit der Brunnensohle	Umgebung des Brunnenschachtes	Zeit der Wasserhebung in Stunden	Hectoliter gehobenes Wasser
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
4./2. 1888 9,3° öff. Brunnen Ringplatz	22,8 1,9 2,1	Ziegel sehr gut erhalten	Zwei Pumpwerke, eines mit Holzröhren, eines mit Emailleröhren 91, 85. Holz	Rollkiesel	Ringplatz, gut gepflastert	6 6	120,6 154,8
8./2. 1888 10,2° öff. Brunnen Capuzinerplatz	14,0 1,2 0,9	Sand- stein- Quader	Holz 85 Holz	Sand	freistehend auf einem kleinen Platz	7	128,5
10./2. 1888 9,0° öff. Brunnen Dominikanergasse	14,3 1,35 1,12	Sand- stein- Quader	2 Pumpwerke, eines mit Emailleröhren, eines mit Holz 91, 85. Holz	Sand	steht in dunkler ungesunder Gasse. Das Grubensystem in schlechtem Zustande	5 5	126,0 84,0
14./2. 1888 10,0° öff. Brunnen Wenzelsplatz	31,0 1,9 6,8	Ziegel	Holz 88 Holz	Nur zur Hälfte ausgemauert, der untere Theil steht im Pläner	kleine schmutzige Häuser in der Nähe	12	217
1./3. 1888 9,7° Rudolfstr.	14,5 0,9 0,8	Ziegel	Holz 89 Holz	Kies	Hauptcanal 3 m entfernt	8	148,8
25./2. 1888 9,7° öff. Brunnen Stephansvorstadt	11,5 1,13 0,96	Ziegel	Holz 91 Holz	Kies	freier Platz	7	132,3
4./3. 1888 9,9° öff. Brunnen Fleischergasse	6,7 0,9 2,55	Ziegel	Emaille 91 Eisen	Kies	neuer Stadttheil. Schlechte Canalisation	12,50	311,8
6./3. 1888 9,7° öff. Brunnen Giselagasse	7,9 1,45 2,34	Ziegel	Emaille 91 Eisen	Sand	freier Platz	8	190,1
9./3. 1888 9,9° öff. Brunnen Jesuitenstiege	11,2 1,1 0,9	Ziegel	Emaille 91 Eisen	Sand	steht frei	7,40	193,2
22./4. 1888 9,5° Mühlgasse Nr. 5	6,2 1,5 1,2	Quader	Holz 88 Holz	Sand	grosser schmutziger Hof	8	139,2
16./2. 1888 9,3° öff. Brunnen Domplatz	26,85 1,75 1,6	Bruch- steine und Quader	Holz 91 Holz	Kies	grosser freier, reiner Platz ohne Pflasterung	9	145
28./3. 1888 10,1° Dominikgasse	17,3 1,5 1,25	Bruch- stein	Holz 90 Holz	Sand	in der Nähe ein als Abort benutzter, nie gereinigter Brunnen	9,40	182
20./4. 1888 9,4° Mühlstr. Nr. 21	5,8 1,1 1,0	Bruch- stein	Holz 90 Holz	Sand	freier Platz	5	90

[…]pumpen noch vorhandenen Wassers in Hectolitern	Grad der Verdünnung	Zahl der aus 1 ccm des ursprünglichen Wassers zur Entwickelung gekommenen Colonien nach 15 Minuten währendem Pumpen (6 Platten)	Zahl der Colonien aus 1 ccm Wasser nach mehrstündigem Pumpen	Zahl der Colonien aus 1 ccm des zuletzt geschöpften Wassers I (6 Platten)	Berechnete Zahl der Colonien, welche aus 1 ccm des zuletzt geschöpften Wassers hätten gezüchtet werden müssen	Zeit der vierten Untersuchung	Zahl der Colonien pro 1 ccm der vierten Untersuchung nach mehrstündigem Pumpen	Bemerkungen
[…].	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
[…]0	1/600	458 475	140 152	68 53	4 — 5	5./2.	62	Die obere Zahlenreihe giebt die Leistungen des ersten Pumpwerkes, die untere die des zweiten an
[…]2	1/83 000	578	179	73	0	9./2.	68	
	1/800 000	1486 1536	381 385	256 270	0	12./2.	237	Wie bei 1
	1/3,2	2750	1286	1064	859	15./2.	1432	
	—	896	182	63	0	2./3.	52	
[…]47	1/2 020 000	578	175	59	0	26./2.	83	
[…]0028	1/551 000 000	1250	362	62	0	5./3.	78	
	1/98	37	29	25	0	7./3.	28	
[…]000027	1/330 000 000	5376	2820	695	0	10./3.	632	
	1/875	5100	2008	515	6	23./4.	630	
	1/4799	738	155	146	16	17./2.	52	
	1/4313	6800	2748	1385	2	29./3.	1876	
[…]7	1/22 000	2780	975	245	0	21./4.	293	

Reservoir, sei es ein Tümpel, eine Kothgrube oder dergleichen, ein gewisses Niveau erreicht wird u. s. f.

Ferner kann die Masse des unreinen zufliessenden Wassers im Verhältniss zu der des zuströmenden reinen Wassers gering sein. „Dringt in der Zeiteinheit ein Cubikmeter reines Grundwasser in den Brunnen und fliesst ein Cubikcentimeter Schmutzwasser mit einer Million Keimen in derselben Zeit zu, so hat jeder Cubikcentimeter des Mischwassers nur einen einzigen Keim; jedoch können unter diesen relativ wenigen Keimen sehr wohl pathogene Mikroorganismen vorhanden sein“ (Heraeus).

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich des Grundwassers. Dass letzteres an einzelnen Stellen Mikroorganismen enthält, ist nicht zu bezweifeln; solche Fälle sind indessen nicht häufig, und im Allgemeinen dürften vom Grundwasser aus erheblich weniger Bakterien in die Brunnen gelangen, als daraus beim Abpumpen nach längerer Ruhe entfernt werden.

In beiden Fällen braucht somit eine starke Herabminderung der Bakterienzahl die Keimfreiheit des zuströmenden Wassers nicht anzuzeigen.

Zuweilen, insonderlich bei neu angelegten, gut construirten glattwandigen Brunnen und unter Anwendung besonders gut geeigneter Pumpen gelingt es, wie wir selbst in mehreren Fällen constatiren konnten, keimfreies Wasser zu erhalten. Ein solcher Befund ist von hervorragender Wichtigkeit, denn: Keimfreies Wasser spricht gegen unreine Zuflüsse.

Die localen Verhältnisse werden in den meisten Fällen einen Schluss erlauben, ob die temporär gute Bodenfiltration eine bleibend gute sein wird.

Eine Auskunft über die wichtige Frage, ob von oben oder von der Seite her Bakterien in den Brunnen eindringen, oder zu gewissen Zeiten eingedrungen sind, ergiebt die genaue Besichtigung des Brunnens und seiner Umgebung. Diese ist in der Weise anzustellen, dass zunächst nachgesehen wird, ob die Pumpe auf dem Brunnen steht. In einem solchen Falle liegt die Gefahr vor, dass neben dem Pumpenrohre direct Wasser in den Brunnen zurücklaufe. Wird Wäsche u. s. w. am Brunnen gespült, so kann auf diese Weise leicht eine Infection statthaben. Die Pumpe soll neben dem Brunnen stehen, und das Abwasser in wasserdichter Rinne rasch abgeleitet werden.

Der Brunnen sei durch Construction eines Gewölbes, oder durch einen Eisendeckel, welcher in einen mit Lehm ausgestrichenen Falz eingreift, oder durch Steinplatten mit Cementverbindung

wasserdicht eingedeckt. Empfehlenswerth ist es, den Brunnenkessel 0,25 m über das umgebende Erdreich hinaufzuführen und dann einzudecken.

Dringt von oben oder von der Seite her Wasser in den Brunnen hinein, so giebt sich das durch Tropfenfall oder durch schwarze, schlammige Flecken und Streifen zu erkennen.

Brunnen, welche nicht glatt in Cement gemauert, oder in Eisen construirt, oder mit einem ordentlichen Lehmschlag umgeben sind, Bedingungen, welche bei den wenigsten älteren Kesselbrunnen erfüllt sind, bieten keine Garantie, dass nicht Schmutzwasser von oben oder von der Seite her einfliesse.

Die Werthigkeit dieser Schmutzwässer ist jedoch eine verschiedene. Wenn die Brunnen weit abliegen von Infectionsquellen, z. B. auf freiem Felde oder inmitten eines grösseren Gartens, welcher mit menschlichen Fäcalien nicht gedüngt wird, dann werden eindringende Schmutzwässer wohl die Appetitlichkeit und Annehmlichkeit beeinträchtigen, sie werden aber eine Infectionsgefahr nicht bedingen können. In gleicher Weise wie bei den offenen Wässern ist also auch hier die Localität entscheidend für die Möglichkeit einer Infection.

Die Frage ist nun, wie gross muss die Entfernung von inficirten Localitäten sein, um bei undichten Brunnenwandungen die Infectionsgefahr als ausgeschlossen betrachten zu lassen. Generell lässt sich diese Frage nicht beantworten, denn die Bodenbeschaffenheit ist maassgebend. Ist das Erdreich von Rissen und Spalten durchsetzt, oder besteht es aus Schotter mit weiten, nicht verschlammten Porencanälen, und bewegt sich das Grundwasser lebhaft, dann muss die Entfernung schon recht gross sein, um eine Infectionsgefahr auszuschliessen, wie das Seite 523 angegebene Beispiel der Stadt Soest zeigt.

Ist indessen der Boden gleichmässig-feinporig und bewegt sich das Wasser im Boden langsam, dann genügt schon eine geringe Entfernung, z. B. 10 m, um das Eindringen von Bakterien von Abtrittsgruben, Düngerstätten und Aehnlichem aus zu verhindern.

Diese Entfernung von 10 m ist von Kurth[1]) für den bremischen Boden als ausreichend gefunden worden. In seiner höchst lehrreichen und wichtigen Arbeit, welche leider der zu weit vor-

[1]) Kurth, Zeitschr. f. Hygiene u. Infectionskrankheiten 19, 1. Ueber die gesundheitliche Beurtheilung der Brunnenwässer im bremischen Staatsgebiet, mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Ammoniumverbindungen und deren Umwandlungen.

geschrittenen Drucklegung wegen nicht gebührend berücksichtigt werden konnte, weist Kurth nach, dass in der Tiefe des Bodens des bremischen Staates grössere Mengen von Ammoniak vorhanden sind, welche, in höhere Schichten gebracht, in salpetrige Säure und Salpetersäure umgewandelt werden.

Als Erreger dieser Umsetzungen werden von ihm der Nitrobacter und Nitrosomonas (Winogradski) angesprochen, welche in der Grundwasserzone des Bodens bei Bremen enthalten sein sollen. Neben diesen Bakterien waren nach Kurth noch andere, nicht auf Fleischwasser —, aber auf Peptonkochsalzgelatine wachsende Bakterien vorhanden, welche zufällig in Brunnen gelangten und sich von dort aus in der Erde des Grundwasserbezirkes verbreitet haben sollen. Niemals vermochte der Autor, sofern ein Brunnen inficirt war und ein dicht daneben liegender nicht, in diesem zweiten Brunnen, auch wenn letzterer stark abgepumpt wurde, die Mikroben hinüberzuziehen, wenn die zwischengelagerte, gleichmässig-poröse Sandschicht 10 m stark war.

Ob das eindringende Grundwasser keimfrei ist, lässt sich bei Röhrenbrunnen, welche vom gesundheitlichen Standpunkte aus, weil besser geschützt, am meisten zu empfehlen sind, nach Desinfection des Brunnens und der Pumpe und folgendem ergiebigen Abpumpen durch die bakteriologische Prüfung des Wassers bestimmen.

Zuerst ist die Desinfection von Pumpen zum Zwecke der Vermeidung von Fehlern bei Bestimmung des Keimgehaltes von Kowalski bei Wiener-Neustadt versucht worden.

Der Autor schüttete Alkohol in die Brunnenrohre und flammte sie aus. Das Verfahren ist indessen wenig zweckmässig. Besser ist die von C. Fränkel angegebene Methode, welche auf S. 505 und 506 näher beschrieben ist.

Kesselbrunnen vollständig keimfrei zu machen gelingt selten. Muss man den Versuch machen, so pumpe man den Brunnen so weit als möglich leer, und bepinsele die Wandungen mit Kalkmilch (1 Liter pulverig gelöschten Fettkalkes in 3 Litern Wasser), dann gebe man zu je 100 Litern des Restes des Brunnenwassers, nachdem der Bodensatz, soweit er nicht hat ausgeschöpft werden können, aufgerührt ist, 0,25 Liter pulverigen gelöschten Kalkes hinzu. Tüchtiges Umrühren und nachträgliches Auspumpen des Kalkschlammes ist erforderlich.

Will man bei einem Kesselbrunnen über den Keimgehalt des Grundwassers Aufschluss haben, so treibt man in den Boden des stark abgepumpten und möglichst vom Schlamme befreiten Brunnens mindestens einen Meter tief ein Rohr ein, welches sorgfältig

desinficirt zur Probeentnahme dient. Man kann auch durch die Seitenwand des Brunnens oder von oben her neben dem Brunnen in die Grundwasserzone hineindringen.

Gruber (l. c. S. 429) macht mit Recht darauf aufmerksam, dass es bei der Probeentnahme nothwendig sei, so viel Wasser aus dem Kesselbrunnen zu entnehmen, als später bezogen werden soll, weil durch das Schöpfen die Grundwasserverhältnisse wesentlich — chemisch und bakteriologisch — verändert werden können. Im Uebrigen siehe das Capitel XV, C, die Entnahme der Wasserprobe.

Kommt es darauf an, zu erfahren, wie viel Mikroorganismen oder welche Arten in einem Brunnenwasser sind, so genügt die Entfernung des Wassers, welches in den Röhren gestanden hat, was durch ein vielleicht 10 Minuten dauerndes Abpumpen in auskömmlicher Weise erreicht wird.

XIII.

Die verschiedenen Arten der im Wasser vorkommenden Mikroorganismen.

In offenen Wässern können unter Umständen alle möglichen Bakterienarten vorkommen. Viele der zufällig in das Wasser gelangten Mikroorganismen werden indessen nach kurzer Zeit daraus wieder verschwinden, sei es dass sie zu Boden sinken bezw. niedergerissen werden oder dass sie absterben. Mit der Zeit vermindert sich die Artenzahl noch weiter, indem die Mikroorganismen, welche ihrer Natur nach im Wasser die günstigsten Lebensbedingungen finden, die übrigen Organismen mehr oder minder vollständig verdrängen.

Vom gesundheitlichen Standpunkte aus hat die Bestimmung der Arten in offenen Wässern geringen Werth, da alle offenen Wässer mit wenigen Ausnahmen — wie früher auseinandergesetzt worden ist — als verdächtig zu bezeichnen sind. Die Bestimmung der Arten kommt also nur dann in Frage, wenn pathogene Bakterien aufgesucht werden sollen, eine Aufgabe, worauf später zurückzukommen ist.

Bei den Brunnen liegt die Frage etwas anders. Von den bei ihrer Herstellung ursprünglich hinein gelangten Keimen werden ebenfalls nach einiger Zeit alle Arten bis auf die wenigen eigentlichen „Wasserbakterien“ verschwunden sein.

Gelangen jedoch unreine Zuflüsse in einen Brunnen, so tragen diese fortwährend neue Arten hinzu.

Vielfach besteht desshalb die Annahme, dass bei Brunnen wenige Arten für eine unverdächtige, viele Arten für eine verdächtige, auf unreinen Zuflüssen beruhende Herkunft der Bakterien sprächen.

Man darf hierbei von vornherein nicht unberücksichtigt lassen, dass temporäre Verunreinigungen, welche in grösseren Zwischen-

räumen eintreten, trotz der Artbestimmung der Beobachtung leicht entgehen, weil zu der Zeit der Probeentnahme und Untersuchung die fremden Bakterien schon wieder abgestorben sein können.

Ferner ist die Bestimmung der Artenzahl in einem Wasser gewöhnlich mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Strömungen im Brunnenwasser sind nicht stark; es werden sich also darin Anhäufungen von Bakterien bilden, welche aus wenigen Organismen derselben Art entstanden sind. Gelangt eine derartige Colonie in eine Probe, so wird man über den wahren Gehalt des Wassers an Bakterien und an Arten getäuscht. Weiter ist zu bedenken, dass wie im Wasser selbst, so auch auf den Nährgelatineplatten die selteneren Arten von der dominirenden Art unterdrückt werden; wenn viele Organismen einer Art auf der mit Wasser und Nährgelatine beschickten Platte zum Wachsthum kommen, so bleiben die Colonien der weniger zahlreichen Arten, wenn sie überhaupt sichtbar werden, klein und lassen ihre charakteristischen Merkmale nicht zu Tage treten. Hierzu kommt noch, dass gerade in denjenigen Fällen, wo Schmutzwasser oder unreines Grundwasser eindringt, die Zahl der Bakterien erheblich zu sein pflegt.

Bei den sogenannten Verdünnungsplatten, welche oft nur $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ ccm Wasser enthalten, fällt dieser Fehler allerdings fort, vorausgesetzt, dass die Verdünnung gross genug ist, dafür tritt aber wieder eine andere Fehlerquelle ein; sofern nämlich die Anzahl der Keime gering ist, kommen die unvermeidlichen Verunreinigungen, d. h. die bei den verschiedenen Manipulationen aufgefangenen Bakterien wesentlich in Betracht. Durchschnittlich rechnet man etwa sechs Colonien auf die Platte als durch Verunreinigung entstanden. Sind diese sechs Colonien verschieden, so zählt man fälschlich sechs weitere Arten, wodurch ein nicht unbedeutender Fehler bedingt wird. Derselbe lässt sich durch die später erläuterte Rollröhrchenmethode von v. Esmarch dann vermeiden, wenn wenig verflüssigende Bakterien im Wasser enthalten sind; finden sich mehrere, die Gelatine in grösserem Umkreise verflüssigende Keime, so sind die Rollröhrchen nicht wohl brauchbar.

Weiter kommt hinzu, dass einige Arten in der Nährgelatine sehr langsam wachsen, und leider enthält fast jedes Wasser verflüssigende Keime, welche also diese Arten nicht in die Erscheinung treten lassen. Sämmtliche anaërobe, und alle bei höherer Temperatur wachsende Arten bleiben auf den Gelatineplatten unsichtbar, und hierdurch entsteht ein Fehler, welcher wesentlich grösser ist, als der durch dieselben Verhältnisse bei der blossen

Keimzählung entstandene. In jedem Wasser finden sich nämlich immer eine oder mehrere dominirende, auf Gelatine gut wachsende Bakterienarten, sie beherrschen die Zahl, und ihnen gegenüber kommen die wenigen, nur bei Luftausschluss oder hoher Temperatur u. s. w. gedeihenden kaum in Betracht; ganz anders liegt das Verhältniss bei Zählung nach der Artenzahl, da hat jede Art nur eine einzige Nummer, und kommen z. B. von zehn auch nur drei nicht zur Entwickelung, so ändert sich dadurch das Bild vollkommen. Ausserdem ist absolut nicht klar gelegt, was der Ausdruck „viele“ Arten bedeutet.

Der Einzige, welcher überhaupt eine Artenzahl fixirt hat, ist Migula gewesen. Er sagt: „Die Bakterien, welche auch in wirklich reinem Wasser in grösserer Menge vorkommen, beschränken sich auf sehr wenig Arten, und wo mehr als zehn Arten in einem Cubikcentimeter Wasser vorkommen, kann man annehmen, dass das Wasser in höherem oder geringerem Grade durch organische Substanzen verunreinigt ist“.

„Man wird ganz allgemein die Wahrnehmung machen, dass überall da, wo anerkannte Fäulnissbakterien auftreten, auch die Zahl der vorhandenen Bakterienarten eine grössere ist, und je mehr Arten vorhanden sind, desto grösser wird im Allgemeinen auch die Verunreinigung des Wassers sein.“

Der Autor stellt dann noch die bakteriologischen Befunde von 400 Brunnen zusammen und schliesst, da ein Achtel der ganzen Zahl über zehn Bakterienarten enthält, dass diese Wässer verunreinigt seien. Untersuchungen nach der chemischen Richtung hin, sowie Mittheilungen über die Oertlichkeit fehlen vollständig, und hierdurch allein schon wird dem Urtheil Migula's über seine 400 Brunnen jeder Boden entzogen, und die Behauptung, dass in wirklich reinen, d. h. der Infectionsgefahr nicht ausgesetzten Wässern nicht mehr als zehn Arten vorkommen, schwebt in der Luft. Man darf wohl annehmen, dass selbst in einem gut verwahrten, infectionssicheren Kesselbrunnen an den verschiedenen Stellen der Wandung und der Pumpe mehr als zehn Arten von Mikroben wachsen, welche bei Gelegenheit alle im Wasser in einer Anzahl von Exemplaren vertreten sein können.

Ferner ist in dem vorstehenden Ausspruch von „Verunreinigung durch organische Substanzen“ die Rede, welche durch die Artenzahl bewiesen werden soll. Im Allgemeinen verfolgt aber die Bakteriologie des Trinkwassers den Zweck, nicht die Verunreinigung, sondern die Möglichkeit der Infection eines Wassers zu erweisen, und die Gegenwart der Bakterien so-

wohl als der organischen Substanz sind in dieser Beziehung gleichwerthig, d. h. sie sind Beweisstücke für oder gegen die Infectionsmöglichkeit — bezw. Wahrscheinlichkeit.

Des Nachweises der organischen Substanz durch die Bakterien bedarf es ausserdem nicht, dieser wird vielmehr ganz selbständig durch die chemische Untersuchung geliefert.

Was weiter die „anerkannten Fäulnissbakterien“ betrifft, so ist zu bedenken, dass Fäulniss ein gar nicht zu definirender Begriff ist. Alle auf todtem, organischem Material lebenden Bakterien sind Zerleger dieses Materials, eine Grenze zu den Fäulnissbakterien hin ist gar nicht zu ziehen. Ausserdem sind die Mikroorganismen, welche man bei dem hauptsächlichsten Fäulnissprocess, der Fäulniss thierischer Gewebe, findet, fast ubiquitär. Legt man ein Stück keimfreien Fleisches in „reine“ Luft, oder taucht es in „reines“ Wasser, so ist es rettungslos dem Verderben verfallen. Ob die veranlassenden Mikroben sich im Wasser weiter entwickeln, hängt von Aeusserlichkeiten und Zufälligkeiten ab. Schon eine grössere Zahl abgestorbener Wasserbakterien giebt z. B. dem Proteus vulgaris, einem sehr häufig bei Fäulniss vorhandenen, fast überall vorkommenden Mikroben, genügendes Material zur Entwickelung; ein Holzstückchen, ein abgestorbenes Schimmelfädchen genügt zur üppigen Bakterienvegetation. (Vergl. auch S. 540.)

Von allen Bakterienarten kommt bezüglich des Nachweises der Infectionsgefahr — abgesehen von den pathogenen Keimen selbst — nur einer Gruppe eine grössere Bedeutung zu, nämlich denjenigen, welche sich gewöhnlich in Begleitung der pathogenen Bakterien befindet, das heisst den Mikroorganismen der Auswurfstoffe, also in erster Linie des Kothes.

Findet man sie in einem Wasser, gleichgültig, ob in einem offenen oder in einem anscheinend gut verwahrten, so wird man immer den Genuss dieses Wassers widerrathen. Aber man darf trotzdem nicht vergessen, dass die genauer studirten Fäcesbakterien zum Theil in der Natur weit verbreitet und vorzüglich geeignet sind, auch ausserhalb des Körpers zu leben und sich zu vermehren.

Also nicht einmal diese Arten sind diagnostisch völlig einwandsfrei.

Betrachtet man die Gruppe genauer, so ist zunächst zuzugeben, dass gelegentlich die verschiedensten Arten von Bakterien in den Fäces sich finden. Häufig sind Heubacillen- und Proteusarten, indessen dürfte Niemand, wenn er sie im Wasser entdeckt, behaupten wollen, sie stammten aus den Fäces, weil sie überall, also auch in sicher unverdächtigen Wässern vorkommen. Der von

Miquel[1]) im Koth aufgefundene Bac. thermophylus wächst nicht bei Zimmertemperatur; der Bac. lactis erythrogenes ist von Baginski[2]) einmal im Stuhl eines Kindes gesehen worden. Die vier von Bienstock[3]) angegebenen Mikroben, der Bac. putrificus coli, Bac. subtilis similans I u. II, der Bac. pseudomurisepticus sind so ungenau beschrieben, dass, den Bac. putr. vielleicht ausgenommen, es schwer sein dürfte, sie wiederzufinden; das Bac. lactis aërogenes Escherich[4]) und das wahrscheinlich damit identische Bac. tholoeidum Gessner[5]) sind zwar im Duodenum und Dünndarm von Individuen, die Milch geniessen, zahlreich, dahingegen sind sie im Stuhl selbst nur selten vorhanden; der Bac. cavicida Brieger[6]) kommt ebenfalls nicht häufig vor.

Von der ganzen Gruppe der Kothbakterien bleibt somit, soweit sie auf Nährgelatine zum Wachsthum kommen, nur das Bac. coli commune, welches nicht selten in Reincultur oder mit nur wenig anderen Bakterien gemischt auf den aus Koth hergestellten Culturplatten erscheint und von welchem im nächsten Capitel ausführlicher die Rede sein wird. Aber auch dieses findet sich ausserhalb des menschlichen und thierischen Körpers ebenfalls, und zwar ganz ungemein häufig; schon wenig Stunden nach der Geburt gelangt es in den Darm jedes Menschen und einer grossen Reihe von Thierarten hinein. Zudem findet man es an den verschiedensten Orten und bei den verschiedensten Gelegenheiten. Selbst wenn also das Bac. coli com. im Wasser gefunden wird, so ist das noch kein Beweis für die Verunreinigung des Wassers mit Fäcalien.

Hiernach darf man von der Artenbestimmung zur Zeit wenig erwarten, und die Hoffnung, aus der Artenbestimmung einen grösseren Nutzen zu ziehen als aus der Zählung der Individuen, hat sich bis jetzt als trügerisch erwiesen.

Der Werth, der Nutzen der Bakteriologie für die Untersuchung des Wassers hat eine gewisse feste Grenze, über die wir auch durch die Artbestimmung nicht hinaus können. Die Bakteriologie kann uns, abgesehen von dem Nachweis von Krankheitskeimen, schliesslich nur ein Urtheil geben über die genügende oder ungenügende Filtration, darin liegt ihre Aufgabe und das ist ihre Grenze. Zur Bestimmung der Filtrationsleistung aber, natürlicher oder künstlicher, dient allein die Zahl der durchgetretenen Individuen und nicht die der Arten.

---

1) Eisenberg, Bakt. Diagnostik, Nr. 107. 2) Das. Nr. 61. 3) Das. Nr. 154, 158, 159, 287. 4) Das. Nr. 289. 5) Das. Nr. 290. 6) Das. Nr. 292.

Selbstverständlich hat die Artbestimmung dann Werth, wenn es sich um den Nachweis specifischer Zersetzungen handelt. Soll z. B. der Einfluss des Wassers auf Bierwürze bestimmt werden, so tritt die Artbestimmung in ihr Recht; es kommt in solchen Fällen darauf an, die für die Würze schädlichen Keime, also „ihre pathogenen" Bakterien, zu finden, nur diese haben Interesse, die sonst gefundenen Arten sind auch da belanglos.

Aber aus der Anwesenheit von z. B. Eiweiss unter stinkender Fäulniss umsetzender Bakterien in einem Wasser auf seine hygienische Qualität zu schliessen, ist nicht gestattet, denn auch solche Zersetzungen einleitende Keime sind, wie eben gezeigt wurde, fast überall vorhanden.

Von Interesse kann es sein, die Bakterienflora zweier benachbarter Wässer, z. B. eines Fluss- und eines Brunnenwassers, mit einander zu vergleichen, um event. durch die Artenbestimmung einen Zusammenhang der Wässer zu construiren oder auszuschalten.

Im Allgemeinen aber ist vom hygienischen Standpunkte aus die Bestimmung der im Wasser aufgefundenen Arten mit ihren charakteristischen Eigenschaften nicht erforderlich.

Um indessen den besonderen Zwecken zu genügen und dem Wunsche derjenigen, welche sich über die Bakterienflora des Wassers zu orientiren wünschen, gerecht zu werden, seien die Hauptarbeiten über die Diagnostik der Bakterien des Wassers hierunter angegeben.

Bolton: Ueber das Verhalten verschiedener Bakterien im Trinkwasser. Zeitschrift für Hygiene, Bd. I, S. 76.

Adametz: Die Bakterien der Trink- und Nutzwässer. Heft I der Mittheilungen d. Oesterr. Versuchsstation für Brennerei und Mälzerei in Wien 1888.

Maschek: Bakteriologische Untersuchungen der Leitmeritzer Trinkwässer.

Breunig: Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Kiel. Dissert. Kiel 1888.

Tils: Bakteriologische Untersuchung der Freiburger Leitungswässer. Dissert. Freiburg 1890.

Tataroff: Die Dorpater Wasserbakterien. Dissert. Dorpat 1891.

Russell: Untersuchungen über im Golf von Neapel lebende Bakterien. Zeitschr. f. Hygiene u. Inf., Bd. XI, S. 165.

G. u. P. Frankland: Ueber einige typische Mikroorganismen im Wasser und Boden. Zeitschr. f. Hyg., Bd. VI, S. 373.

Zimmermann: Die Bakterien unserer Trink- und Nutzwässer. Chemnitz 1891 u. 1893.

J. Eisenberg: Bakteriologische Diagnostik. Hamburg und Wien 1890.

A. Lustig: Diagnostik der Bakterien des Wassers. Jena 1893.

Ein gutes Quellenregister für die einzelnen Arten giebt Percy Frankland in den Proceedings of the R. Society. London 1892, July.

XIV.

Die pathogenen Mikroorganismen.

Von allen Bakterien, welche im Wasser vorkommen können sind diejenigen die wichtigsten, welche Krankheiten zu erregen vermögen, die sog. pathogenen Bakterien.

Von vornherein ist nicht ausgeschlossen, dass unter gewissen Verhältnissen die Erreger der meisten Infectionskrankheiten im Wasser vorkommen und durch dasselbe weiter verbreitet werden. Zur Zeit dürfte es indessen sehr schwer sein, sie im Wasser nachzuweisen.

Leichter gelingt das bei den Erregern der Cholera, des Typhus und des Milzbrandes. Gerade Cholera und Typhus sind die beiden Krankheiten, welche nicht selten durch das Wasser weiter verbreitet werden, und eine sehr grosse Zahl von Wasseruntersuchungen wird vorzugsweise mit Rücksicht auf diese Krankheiten unternommen. Demgemäss müssen wir auch den Erregern derselben an dieser Stelle besondere Aufmerksamkeit schenken.

Was die Uebertragung der erwähnten Krankheitserreger in das Wasser anlangt, so wissen wir von der Cholera, dass sie an die Dejectionen der Cholerakranken, d. h. den Koth und das Erbrochene, gebunden ist, und dass die Erreger der Krankheit mit den Fäces in das Wasser gebracht werden, sei es, dass Koth direct in das Wasser oder am Rande desselben abgesetzt wird, sei es, dass eine nicht genügend filtrirende Erdschicht zwischen Abort und Wasserbezugsquelle sich befindet, oder dass Kommabacillen beim Waschen der mit Fäcalien besudelten Wäsche von Cholerakranken direct in die offenen Wässer und die undichten Brunnen übertragen werden u. s. f. Besondere Beachtung verdienen die Tagewässer und zumal das ablaufende Regenwasser, weil dadurch die ausserhalb der Häuser in Hofräumen, auf Düngerhaufen etc. ausgeschütteten oder abgesetzten Infectionserreger leicht in die zum Trink- und Hausgebrauch dienenden Wässer gespült werden.

Die Thatsache, dass nach Unwettern ein Ansteigen der Choleramorbidität stattfindet, ist schon von früher her bekannt; sie wurde von R. Koch in der zweiten Choleraconferenz nochmals hervorgehoben und durch die Untersuchungen der französischen Commission zur Erforschung der Cholera in Frankreich im Jahre 1884 wiederum bestätigt.

Auf ähnliche Weise können auch die Typhus- und Milzbrandbacillen mit den Abgängen erkrankter Menschen und Thiere in das Wasser gerathen. Für diese beiden pathogenen Keime sind indessen auch noch andere Möglichkeiten gegeben.

Typhus und Milzbrand sind in unseren Breiten endemisch und scheinen sich an gewissen Oertlichkeiten weiter entwickeln oder doch lange halten zu können. Irgend ein Zufall vermag also, lange Zeit nach geschehener Infection eines Ortes, von dort die Krankheitserreger in das Wasser zu tragen.

Im Allgemeinen ist das Wasser ein schlechter Nährboden für die pathogenen Mikroorganismen. Unter gewöhnlichen Verhältnissen scheinen sie sich darin weder bedeutend zu vermehren, noch sehr lange zu halten.

Einige diese Verhältnisse berührende Versuche sollen der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen Erwähnung finden, wobei zu bemerken ist, dass bei den älteren Versuchen wenig Rücksicht auf die Belichtung genommen ist, die, wie wir Seite 575 gesehen haben, das Absterben der Bakterien wesentlich begünstigt.

Milzbrandbacillen, von Wolffhügel und Riedel[1]) in Wasser von 35° gesäet und gehalten, vermehrten sich von 5 bis 420 Bacillen in 2 bis 4 Tagen auf 16200 bis 34800, in Wasser von 7 bis 10° jedoch waren sie schon nach 2 Tagen bis auf ganz vereinzelte Exemplare abgestorben.

Meade Bolton[2]) brachte 7740 sporenfreie Milzbrandbacillen pro Cubikcentimeter in Leitungswasser und konnte bei + 20° nach 55 Stunden noch 332, nach 6 Tagen indessen keine lebensfähigen Keime mehr nachweisen; die bei 35° C. gehaltenen Proben aber waren schon nach 55 Stunden steril.

Das rasche Absterben des sporenlosen Milzbrandes im Londoner Leitungswasser haben nach Frankland's Angabe[3]) Crookes, Olding und Tidy ebenfalls nachgewiesen.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1886, Heft 1. Die Vermehrung der Bakterien im Wasser. Experimentelle Ermittelungen.

[2]) Ueber das Verhalten verschiedener Bakterienarten im Trinkwasser. Zeitschrift für Hygiene 1, 105.

[3]) The vitality of pathogenic. Microorganism in water. The Lancet, July 31, 1886.

Schon früher war bekannt (Koch), dass Milzbrandsporen sich sehr lange Zeit im Wasser halten können. Dieser Befund ist durch Meade Bolton bestätigt worden, welcher die Sporen noch nach fast einem Jahre lebensfähig fand.

Kraus[1]) stellte Untersuchungen an über das Verhalten von pathogenen Keimen in nicht sterilisirtem Wasser von 10,5⁰, welche Temperatur der der Brunnen entspricht. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1. Typhusbacillen.

Wasserproben	Tage nach der Probeentnahme							
	1.	2.	3.	5.	7.	9.	20.	150.
Typhusbacillen in 1 ccm Wasser.								
I. Wasser . .	57 960	50 400	15 680	9000	0	0	0	0
II. Wasser . .	57 000	50 840	32 643	8900	0	0	0	0
III. Wasser . .	56 000	35 910	10 010	7060	0	0	0	0
Wasserbakterien pro 1 ccm Wasser.								
I. Wasser . .	0	0	0	80	288 000	400 000	970 000	1080
II. Wasser . .	0	0	490	Platten verflüssigt	300 000	427 000	unzählbar	1980
III. Wasser . .	0	0	280	500	256 000	Platten verflüssigt	456 000	1050

2. Koch'sche Vibrionen.

Wasserproben	Tage nach der Probeentnahme				
	1.	2.	4.	8.	135.
Koch'sche Vibrionen in 1 ccm Wasser.					
I. Wasser	10 000	0	0	0	0
II. Wasser	8 700	0	0	0	0
III. Wasser	9 420	0	0	0	0
Wasserbakterien pro 1 ccm Wasser.					
I. Wasser	30	400	70 000	1 400 000	2040
II. Wasser	80	900	85 000	unzählbar	8100
III. Wasser	250	2000	100 000	„	4100

---

[1]) Kraus, Ueber das Verhalten pathogener Bakterien im Trinkwasser. Archiv für Hygiene 6, Heft 4, S. 234.

3. Milzbrandbacillen.

Wasserproben	Tage nach der Probeentnahme				
	1.	2.	4.	8.	130.
Milzbrandbacillen in 1 ccm Wasser.					
I. Wasser	1150	900	0	0	0
II. Wasser	1050	1000	0	0	0
III. Wasser	1180	850	0	0	0
Wasserbakterien pro 1 ccm Wasser.					
I. Wasser	50	800	10 400	1 500 000	2100
II. Wasser	200	1000	9 700	unzählbar	7250
III. Wasser	800	2500	150 000	„	4240

Chemische Untersuchung der drei Wasserproben.

Bezeichnung	Abdampf-rückstand	Chlor	Sal-peter-säure	Sal-petrige Säure	Ammo-niak	Sauerstoff zur Oxydation der organi-schen Sub-stanzen
	Milligramme in 100 ccm					
I. Wasser Mangfallleitung . .	27,6	0,41	0,24	0	0	0,0365
II. Wasser Brunnen Findling-strasse Nr. 36 . .	59,6	2,56	6,96	0	0	0,304
III. Wasser Brunnen hygieni-sches Institut München	56,0	2,56	0,26	0	Spur	0,620

Der sporenlose Milzbrand hielt sich in diesem Falle also mehr als zwei und weniger als vier Tage in nicht sterilisirtem Wasser.

Hueppe, wir und Karlinski erzielten bei sporenlosem Milzbrand gleiche Erfolge.

Nach Hochstetter[1]) blieben bei einer Temperatur von 11 bis 13° die sporenlosen Bacillen drei Tage lang nachweisbar, während

[1]) Hochstetter, Ueber Mikroorganismen im künstl. Selterswasser etc. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Bd. II.

Milzbrandsporen nach 154 tägigem Aufenthalt im Wasser noch vollständig lebens- und infectionsfähig waren.

Uffelmann[1]) brachte Milzbrandsporen in Brunnenwasser, welches er bei Zimmertemperatur hielt, und fand sie nach drei Monaten noch lebensfähig.

De Giaxa sah, dass die Milzbrandbacillen und auch die Milzbrandsporen in Seewasser aus dem Golf von Neapel — seine Temperatur ist nicht angegeben — „in dem Wettkampfe mit den gemeinen Mikroorganismen überflügelt wurden und in längstens 24 Stunden zu Grunde gingen". Im sterilisirten Meerwasser, welches 350 und 50 m vor dem Einfluss eines Abwassercanals geschöpft war, vermehrten sich die eingeführten Stäbchen und Sporen reichlich und waren bisweilen noch nach 36 Tagen nachweisbar. Die in den Magen einiger Fische gebrachten Milzbrandbacillen und -sporen und, was gleich hier erwähnt sei, auch Cholerabacillen waren in wenigen Stunden abgestorben; nur zweimal kamen noch nach vier und fünf Stunden Aufenthaltes im Magen der Fische aus den Milzbrandsporen Colonien zur Entwickelung.

Sehr ausgedehnte und sehr correcte Versuche sind von P. Frankland und M. Ward[2]) angestellt. Die Forscher fanden, dass die Milzbrandbacillen in ein oder zwei Tagen abstarben, wenn dem (Themse-) Wasser keine organische Materie zugesetzt und die Temperatur nicht erhöht wurde. Sie halten es aber nicht für ausgeschlossen, dass der Milzbrand im Wasser unter gewissen Umständen Sporen bildet. Die Milzbrandsporen aber waren sehr widerstandsfähig, sie blieben im Wasser über sieben Monate lebendig und virulent, und zwar ohne bedeutende Zahlverminderung im sterilisirten Fluss- und Seewasser, dahingegen unter oft erheblicher Zahlverminderung im nicht sterilisirten Wasser; bei Kälte hielten sie sich länger als bei Wärme. Getödtet wurden die Sporen in kurzer Zeit, bis längstens in 151 Stunden, durch directes Sonnenlicht, während zerstreutes Tageslicht einen geringen ungünstigen Einfluss ausübte.

Bezüglich des Milzbrandes sind die Resultate somit eindeutig. Die Versuche ergeben, dass sporenloser Milzbrand sich nur wenige Tage im Wasser zu halten vermag, dass indessen Milzbrandsporen unter günstigen Umständen

---

[1]) Wiener medicinische Presse 1888, Nr. 37.

[2]) Proceedings of the Royal Society, Vol. LIII, p. 164. Second report to the R. Soc. Water research Committee. The vitality and virulence of Bac. anthracis and its spores in potable waters.

durch Monate hindurch im Wasser ihre Lebensfähigkeit bewahren.

Ueber die Ausdauer der Typhusbacillen im Wasser liegt eine Reihe sorgfältiger Versuche vor.

Einige Forscher hielten die Culturen, welche durch Mischen von Typhusbacillen mit sterilisirtem oder nicht sterilisirtem, mehr oder minder gehaltreichem Wasser hergestellt waren, bei einer Temperatur von etwa 10° C., als den Wärmegraden des gewöhnlichen Trinkwassers; andere hielten sie bei Zimmertemperatur, also bei 15 bis 20°, was ungefähr der Temperatur stehender, offener Gewässer in der Sommerzeit entsprechen dürfte; wieder andere brachten die Culturen in den Brütapparat, somit auf etwa 37° C.

Je nach den verschiedenen Versuchsanordnungen sind verschiedene Resultate erhalten worden.

Kraus (siehe die Tabelle) versetzte die Typhusbacillen unter die ungünstigsten Bedingungen, indem er sie in das sehr reine, nicht sterilisirte Mangfallwasser übertrug und darin bei 10,5° C. hielt; nach sieben Tagen waren die Typhuskeime verschwunden. Auch die Uebertragung und Züchtung in den gehaltreicheren Brunnenwässern war ohne Einfluss auf das Absterben. Hueppe wiederholte diese Versuche und gelangte zu ähnlichen Resultaten. Es fand ein langsames Absterben unter steter Zunahme der Wasserbakterien statt, gleichwohl waren am zehnten Tage in fünf von zehn Kölbchen noch vereinzelte Typhuskeime vorhanden, am fünfzehnten Tage indessen keine mehr.

Wolffhügel und Riedel mischten unfiltrirtem, sterilisirtem Pankewasser etwa 2000 Typhusbacillen pro Cubikcentimeter bei und liessen dann dasselbe bei 8° C. stehen; nach fünf Tagen waren die Bacillen um die Hälfte vermindert. Karlinsky[1]) sah die Typhusbacillen in den Innsbrucker Wässern, deren Temperatur 8° C. betrug, in sieben Tagen von 30000 auf 0 zurückgehen.

Holz[2]) inficirte Brunnenwasser und Grabenwasser, ohne es vorher zu sterilisiren, mit Typhusbacillen und hielt die Kölbchen bei 12° C. Der Nachweis gelang in dem ersteren noch nach 18, in dem letzteren nach 14 Tagen.

Karlinski[3]) brachte nach dem Vorgange von Kraus Typhusbacillen in einen Brunnen, welcher 680 Liter Wasser von 8,3 bis 11,0° enthielt. In 10000 Theilen des Wassers waren enthalten:

[1]) Arch. f. Hygiene 9, 113.

[2]) Zeitschrift f. Hygiene 8, 143.

[3]) Arch. f. Hygiene 9, 432 und 10, 464.

77 Theile Gesammtrückstand, 2,3 Chlor, 17 Salpetersäure, die organische Substanz verbrauchte 0,23 O. Die Keimzahl im Cubikcentimeter Wasser schwankte zwischen 930 und 1130.

Nach Zusatz von 5 Litern Bouillon, die 72 Millionen Typhusbacillen im Cubikcentimeter enthielt, stieg der Gehalt an festen Bestandtheilen und die Zahl der Wasserbakterien erheblich, dahingegen sank die Zahl der Typhusbacillen von 500000 in 24 Stunden auf 130000, in 48 Stunden auf 0; „typhusähnliche“ Bacillen blieben bis zum elften Tage nachweisbar.

Als nicht Bouillon-, sondern abgestreifte Gelatineculturen eingebracht wurden, sank die Zahl von 5900 in vier Tagen auf 0, „typhusähnliche“ Bacillen blieben bis zum fünften bezw. siebenten Tage. Bei der Schwierigkeit der exacten Typhusbacillendiagnose, die damals noch erheblich grösser war als jetzt, ist nicht unwahrscheinlich, dass unter den typhusähnlichen einige, wenn auch wenige Typhuscolonien enthalten gewesen seien.

Karlinski füllte später eine Cisterne mit Fluss- und Regenwasser und setzte Dejectionen hinzu, die im Cubikcentimeter gegen 700 Typhusbacillen enthalten haben sollen. In drei derartigen Versuchen konnten die Bacillen niemals länger als drei Tage hindurch nachgewiesen werden.

In zwei weiteren Versuchen wurden einmal täglich, das andere Mal viermal hinter einander in dreitägigen Zwischenräumen Typhusstühle in das Wasser geschüttet. Die nach kräftigem Umrühren entnommenen Proben liessen in der ersten Versuchsreihe nur bis zum zwölften Tage, trotzdem bis zum fünfzehnten Tage die Einführung der Typhusstühle stattfand, im zweiten ebenfalls nur bis zum zwölften Tage die specifischen Bacillen erkennen.

Karlinski ist der Ansicht, dass die nach der Einführung der Dejectionen in enormer Weise sich vermehrenden Saprophyten die Typhuserreger zerstören.

Bobrow[1]) stellte Untersuchungen an über die Lebensdauer von Cholera- und Typhusbacillen in einem Brunnenwasser von 0,5 bis 2,5° C. Unter Concurrenz der Wasserbakterien, welche etwa 15000 im Cubikcentimeter betrugen und während der Versuchszeit auf ungefähr gleicher Höhe blieben, sank in acht Tagen die Zahl der Typhuskeime von 143000 auf 0 herunter. Der stärkste Abfall, um 100000, trat am ersten Tage ein. Im sterilisirten Brunnenwasser ging die Zahl von 2¼ Millionen in zehn Tagen

---

[1]) Ueber das Verhalten einiger pathogener Mikroorganismen im Wasser. Dissertation. Dorpat 1893.

auf 0 herunter, im sterilisirten, destillirten, sonst in gleicher Weise behandelten Wasser sank in fünf Tagen die Zahl von $1/2$ Million bis auf 2.

Als Proben bei 14 bis 18° C. im Zimmer gehalten wurden, verschwanden aus dem nicht sterilisirten Wasser 143 000 Typhusbacillen im Cubikcentimeter in 9 Tagen, aus sterilisirtem Brunnenwasser $2^1/_4$ Millionen in 28 Tagen, aus sterilisirtem, destillirtem Wasser $4^1/_2$ Millionen in 11 Tagen.

P. Frankland[1]) sah, dass Typhusbacillen im unsterilisirten, unfiltrirten Themsewasser bei 6° und bei 19° nach 25 Tagen noch lebendig, nach 34 Tagen abgestorben waren, im unsterilisirten Wasser des Katrinesees (Schottland) waren sie bei 6° nach 17 Tagen noch nachweisbar, bei 19° nicht mehr.

Als P. Frankland die beiden Wasser durch Thonzellen keimfrei filtrirte, starben im Themsewasser die Typhusbacillen in 5 bezw. 12 Tagen, im Loch Katrinewasser bei beiden Temperaturen in 21 Tagen ab.

Hochstetter züchtete Typhuskeime bei 12 bis 15° in Selters-, destillirtem und Leitungswasser; dieselben waren in der Regel gegen den fünften Tag abgestorben, ohne dass ein Einfluss der Wasserart zu constatiren war.

Wolffhügel und Riedel benutzten zu zwei bei 16° ausgeführten Versuchen sterilisirtes, unfiltrirtes Pankewasser, dem sie in dem einen Falle die zehnfache Menge destillirten Wassers zugemischt hatten. In dem ersten Versuche stieg die Zahl der Typhuskeime in drei Tagen von 800 auf unzählige, im letzten von 112 in zwei Tagen auf 122 000, um nach weiteren acht Tagen auf 280 zu fallen. Nach Heraeus' Angabe hatten in unfiltrirtem Spreewasser bei 12° C. 12 000 Keime innerhalb 48 Stunden bis auf 87 000 zugenommen; bei den übrigen Versuchen sank die Menge der Bakterien stetig. Bei diesen Temperaturen scheint die Eigenart des Wassers von Bedeutung zu sein; denn nur in den unfiltrirten Wässern stieg die Zahl an.

Die ersten Experimente bei Zimmertemperatur wurden von Wolffhügel und Riedel angestellt, und zwar mit destillirtem, Brunnen- und Berliner Leitungswasser, wobei der Nachweis der Typhusbacillen zuweilen noch nach 32 Tagen gelang. Dabei zeigte sich, dass in einigen Fällen die Erreger des Typhus — in gleicher Weise wie die Kommabacillen — zuerst abnahmen, um dann zuzunehmen, worauf zuletzt wieder Abnahme folgte. Meade

[1]) Zeitschr. f. Hygiene u. Infectionskrankheiten 19, 393.

Bolton hielt die Typhusbacillen in sterilisirtem, destillirtem Wasser über zwei, in schlechtem Brunnenwasser vier bis sechs Wochen lebendig.

Die Zunahme der Typhusbacillen bei Zimmertemperatur, das heisst 15 bis 22° C., ist nicht constant, aber sicher beobachtet. Ausser von Wolffhügel und Riedel ist eine Vermehrung von Maschek und Hueppe angegeben; Arnold, welcher unter Hueppe's eigener Leitung die Versuche dieses Autors wiederholte, konnte nur Abnahme, keine Zunahme constatiren.

Die nämliche Beobachtung haben wir gemacht. Unter 12 Kölbchen, welche pro Cubikcentimeter gegen 12000 Typhuskeime enthielten, war bei einem am dritten Tage ein geringer, noch innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegender Anstieg zu bemerken; in einem der Kölbchen, welche alle mit abgekochtem, von organischen Substanzen nahezu freiem Quellwasser gefüllt waren, wurden nach vier Wochen unter verunreinigenden Kokken noch etwa 30 Typhuskeime pro $1/2$ ccm gezählt, während in einem anderen Kölbchen schon am vierten Tage die Bacillen abgestorben waren. Seitz[1]) konnte gleichfalls eine längere Dauer der Bacillen des Typhus constatiren, jedoch giebt er über eine Vermehrung derselben nichts an.

Sehr günstige Resultate erzielte Maschek, welcher den verschiedenen, der Untersuchung unterworfenen, bei 18 bis 22° gehaltenen Wässern die Bacillen in 0,5 ccm Kochsalzlösung hinzusetzte. Am 10. Tage waren die Typhusbacillen in einem Kölbchen, am 40. in drei weiteren, am 60. im fünften und am 80. im sechsten abgestorben. Auch Chantemesse und Widal konnten die Bacillen drei Monate lang bei Zimmertemperatur im Wasser lebendig erhalten.

Hueppe brachte die Typhuserreger in nicht sterilisirtes Brunnenwasser. Bei 16 bis 20° C. zeigten sich in vier von zehn Versuchen nach fünf Tagen die Typhusbacillen abgestorben, in fünf weiteren lebten sie bis über den 10. und in einem Falle bis über den 30. Tag hinaus.

Wir lassen die Zahlen der zuletzt angegebenen Versuchsreihe schon desshalb folgen, weil sie darthun, wie leicht die Typhusbacillen bei der grossen Zahl von Bakterien übersehen werden können, welche sich in nicht sterilisirten Wässern finden, sofern dieselben mehrere Tage gestanden haben.

---

[1]) Bakteriologische Studien zur Typhusätiologie. München 1887, S. 33.

	sofort	1. Tag	5. Tag	10. Tag	20. Tag	30. Tag
Typhusbakterien . .	1600	760	95	96	70	70
Wasserbakterien . . .	720	12 000	160 000	259 000	700 000	500 000

Nach de Giaxa vermehrten sich (anscheinend bei Zimmertemperatur) die im sterilisirten Meerwasser gehaltenen Typhusbacillen, nachdem zunächst eine Abminderung stattgefunden hatte, und zwar um so mehr, je unreiner das Meerwasser war. In einem Falle wurden die Bacillen nach 14, im anderen Falle nach 25 Tagen noch in erheblichen Mengen nachgewiesen.

Bei Bluttemperatur, 37°, sind die Typhusbacillen nur selten gehalten. Wolffhügel und Riedel erzielten in dem verunreinigten Pankewasser, gleichgültig, ob es mit 90 Proc. destillirten Wassers verdünnt war oder nicht, eine Vermehrung. Heraeus erhielt bei unfiltrirtem Spreewasser das gleiche Resultat. Bei Bolton's Versuchen waren die Bacillen bei Brüttemperatur früher abgestorben als bei Zimmerwärme.

Ueberblicken wir die Resultate, welche die zahlreichen Versuche ergeben haben, so erhellt, dass selbst unter den ungünstigsten, bei den verschiedenen Untersuchungen innegehaltenen Bedingungen die Typhuskeime sich ungefähr eine Woche lang im Wasser zu halten vermochten. Unter günstigeren Verhältnissen trat zuweilen eine geringe Vermehrung ein; aber auch dann, wenn diese nicht statthatte, blieb eine Anzahl der eingebrachten Typhusbacillen des Oefteren Wochen lang, zuweilen sogar Monate hindurch entwickelungsfähig. Ein Einfluss der Qualität der Wässer machte sich in einigen Fällen dahin geltend, dass unreine Wässer der Vermehrung bezw. der Conservirung der Typhusbacillen günstiger waren.

Ueber die Lebensdauer der Cholerabacillen im Wasser liegen verschiedene Beobachtungen vor.

Der Bericht über die Thätigkeit der zur Erforschung der Cholera entsandten Commission enthält folgenden darauf bezüglichen Passus: „Ungleichmässig waren die Ergebnisse einiger Versuche, die Bacillen im sterilisirten Tank- oder Leitungswasser zu cultiviren. Während einige Male unter diesen Umständen eine unzweifelhafte Vermehrung der Bacillen stattfand, schienen sie in einigen Fällen bald abzusterben."

Die Fähigkeit der Cholerabacillen, sich unter günstigen Verhältnissen im Wasser zu halten, wird durch die Angabe S. 182 desselben Berichtes geliefert. Am 8. Februar 1884 wurden in dem Wassertank zu Saheb-Bagan in Calcutta Kommabacillen gefunden und blieben bis zum 23. Februar nachweisbar. Somit waren dieselben mindestens 14 Tage, wahrscheinlich aber viel länger, im Wasser lebensfähig geblieben, denn die erste Choleraerkrankung in Saheb-Bagan fiel auf den 2. Januar, die zweite auf den 10. Januar; von dieser Zeit an war also die Möglichkeit der Besiedelung des Wassers mit Kommabacillen der Cholera gegeben, allerdings hat auch eine wiederholte Neubesiedelung stattfinden können.

Nach Nicati und Rietsch[1]) hielten sich die Cholerabacillen im

sterilisirten destillirten Wasser . . .	20	Tage
Marseiller Canalwasser	38	„
Seewasser	64	„
Hafenwasser	81	„
Bilgewasser[2])	32	„

De Giaxa fand die Cholerabacillen im nicht sterilisirten Meerwasser nach 2 bis 4 Tagen auch dann abgestorben, wenn anfänglich eine Vermehrung stattgefunden hatte. Sie verschwanden um so eher, je mehr fremde Bakterien im Wasser waren. Im sterilisirten Seewasser vermehrten sich die Kommabacillen und hielten sich Wochen hindurch.

Koch[3]) erwähnt, dass die Kommabacillen, in Brunnenwasser übertragen, sich bis zu 30 Tagen nachweisen liessen. Im Berliner Canalwasser hielten sie sich nur 6 bis 7 Tage, mit Koth gemischt nur 27 Stunden und in Abtrittsjauche waren sie schon nach 12 Stunden nicht mehr zu entdecken. Es liegen jedoch jetzt eine Reihe von Beobachtungen vor, nach welchen sich Cholerabacillen Wochen, sogar Monate hindurch in den Fäcalien zu halten vermögen.

Babes[4]) fand die Cholerabacillen noch nach 7 Tagen im Seine- bezw. Berliner Leitungswasser lebend.

Wolffhügel und Riedel zeigten, dass bei einer Temperatur von 16 bis 20° C. die Cholerakeime sich nicht unwesentlich im

---

1) Nicati und Rietsch, Revue d'hygiène 1885, Nr. 5. Expériences sur la vitalité du bacille virgule cholérigène.

2) Bilgewasser ist das Schmutzwasser in den untersten Schiffsräumen, fälschlich nennt man dasselbe auch Kielwasser.

3) Conferenz zur Erörterung der Cholerafrage. Berliner klinische Wochenschrift 1885, Nr. 37 a und b.

4) Babes, Untersuchungen über R. Koch's Kommabacillus. Virchow's Archiv, 99, 1885.

sterilisirten Wasser vermehren. Sie konnten durch das Plattenverfahren noch nach sieben Monaten Cholerakeime darin nachweisen. Die bereits bezüglich der Typhusbacillen angeführte Erscheinung, dass die Zahl der eingesäeten Keime in den ersten Tagen auffällig abnimmt, um dann erst zuzunehmen, trat bei den Cholerabacillen gleichfalls in mehreren Proben auf.

Frankland[1]) bestätigte diese Beobachtung durch einschlägige Versuche und spricht die Ansicht aus, dass alle Mikroorganismen, welche nicht natürliche Wasserbewohner seien, sich analog verhalten.

Als die Cholerabacillen von Wolffhügel und Riedel in nicht steriles Wasser gebracht wurden, unterlagen sie selbst bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen, und nur in vereinzelten Fällen wurden Bacillen am 10. und 20. Tage noch lebend gefunden.

Hueppe verwendete ebenfalls nicht sterilisirtes Wasser, am nächsten Tage waren in 8 von 10 Kölbchen die Cholerabacillen abgestorben, in je einem waren sie nach 5 und 10 Tagen noch nachweisbar. Maschek arbeitete mit sterilisirtem, destillirtem Wasser und mit sterilisirtem Brunnenwasser; im ersteren, welchem er $1/2$ ccm Kochsalzlösung zugesetzt hatte, liessen sich 40 Tage hindurch Cholerabacillen nachweisen; im letzteren zeigten sie sich in einem Kölbchen bis zum 20., im zweiten bis zum 25., in zwei weiteren bis zum 40., im letzten bis zum 60. Tage. Der Kochsalzgehalt hat bei Maschek's Versuchen entschieden einen günstigen Einfluss ausgeübt.

Nach Hochstetter starben die Mikroorganismen der Cholera in destillirtem Wasser in 5 von 7 Versuchen innerhalb 24 Stunden ab, in einem Falle waren sie noch nach Ablauf eines Tages, in einem anderen noch nach sieben Tagen nachweisbar. Dagegen hielten sich die Cholerakeime im sterilisirten Berliner Leitungswasser sehr lange, trotzdem bei einigen Versuchen fremde Mikroorganismen eingedrungen waren. Die längste, constatirte Lebensdauer betrug 392 Tage.

Kruse[2]) impfte 18 Breslauer Brunnenwässer und hielt die Halbliterflaschen dunkel bei 16° C.; nach zwei Wochen waren noch in neun, nach 4 Wochen noch in drei Flaschen lebende Cholerabacillen nachweisbar. Je grösser die Einsaat war, um so länger hielten sich die Bacillen.

---

[1]) P. Frankland, On the multiplication of microorganisms. Proceedings of the Royal Society 1880, Vol. 40, p. 541.

[2]) Kritische und experimentelle Beiträge zur hygienischen Beurtheilung des Wassers. Zeitschr. f. Hygiene u. Inf. 17, 29.

Alle die erwähnten Experimente beziehen sich auf Wasser, welches bei Zimmertemperatur gestanden hat. Die Resultate wurden ungünstiger, als man die Cholerabacillen in Wasser von Brunnentemperatur brachte.

Wie die Tabelle auf Seite 633 ersehen lässt, waren bei den Versuchen von Kraus die Bacillen schon nach 24 Stunden abgestorben.

Drei von uns mit Quellwasser angestellte Versuche lieferten bei 11,5⁰ dasselbe Resultat. In sechs von Hueppe mit Wiesbadener Leitungswasser angestellten Versuchen waren am dritten Tage alle Cholerakeime abgestorben, in fünf anderen Kölbchen konnten die Cholerabacillen zu derselben Zeit noch aufgefunden werden, wenn auch bereits eine bedeutende Verminderung der Keimzahl stattgefunden hatte; in dem sechsten Fläschchen hielten sich entwickelungsfähige Keime bis zum zehnten Tage. Bei Brunnenwasser von 10⁰ waren nur in einem von acht Versuchen am zwanzigsten Tage einige Cholerabacillen entwickelungsfähig geblieben, bei den sieben übrigen Versuchen waren nach den ersten zwei bis drei Tagen die Bacillen aus dem Wasser verschwunden. Bei Karlinsky's Versuchen war die längste Lebensdauer der Cholerabacillen, welche in den Innsbrucker Quellwässern bei 8⁰ C. gehalten wurden, drei Tage.

Nach Bobrow's Untersuchungen schwanden aus nicht sterilisirtem Brunnenwasser von 1 bis 2⁰ C. 21000 Choleramikroben in 24 Stunden, im sterilisirten Brunnenwasser gleicher Temperatur sank die Zahl von $1^1/_2$ Millionen in fünf Tagen auf 0; im sterilisirten, destillirten Wasser bei 1 bis 2⁰ C. von 13 900 in 15 Stunden auf 450, in 39 Stunden auf 0. Ein zweiter Versuch, bei welchem die Kolben bei 14 bis 18⁰ C. aufgestellt wurden, zeigte, dass die Cholerabacillen aus sterilisirtem, destillirtem Wasser schon nach 13 Stunden, aus sterilisirtem Brunnenwasser aber erst nach 12 Tagen verschwunden waren.

Rob. Koch[1]) giebt an, dass am 31. Januar 1893 in einem Altonaer Brunnen Cholerabakterien gefunden wurden. Ein Liter dieses Brunnenwassers wurde bei 3 bis 5⁰ C. aufgehoben und von Zeit zu Zeit auf Cholerabacillen geprüft. Sie konnten 18 Tage lang nachgewiesen werden, während dem Brunnen selbst entnommene Proben keine Cholerabakterien mehr aufwiesen.

Können sich hiernach auch die Bakterien längere Zeit im kühlen Brunnenwasser halten, so erscheint im Allgemeinen eine

---

[1]) Die Cholera in Deutschland während des Winters 1892/93. Zeitschr. f. Hygiene und Infectionskrankheiten 15, 120.

Vermehrung unter diesen Umständen ausgeschlossen; Fischer[1]) hielt Choleraculturen bei 6 bis 7° C. in Bouillon, ohne dass er ein Auswachsen der Bacillen constatiren konnte, während bei 9° C. ein Wachsthum auf Gelatine durch mikroskopische Beobachtung erkennbar war.

Nach Uffelmann[2]) hielten sich in dem ziemlich stark verunreinigten Hafenwasser von Rostock die Cholerabacillen bei Zimmertemperatur 2 Tage lang, bei 10° C. 5 Tage, im Wasser der Oberwarnow blieben sie bei Zimmertemperatur 2 Tage, bei 10° C. 6 Tage lebendig; bei 4 bis 7° C. konnten sie im Wasser der Oberwarnow wenigstens 20 Tage, im Leitungswasser (aus der Oberwarnow filtrirt) mindestens 23 Tage, im Sielwasser mindestens 7 Tage lang nachgewiesen werden.

Diese Versuche in Verbindung mit den Winterepidemien in Nietleben und Altona mit ihren positiven Bacillenbefunden beweisen deutlich, dass die Cholerabacillen im kalten Wasser schwer absterben, sich vielmehr in demselben anscheinend besser conserviren als in dem wärmeren, vielleicht weil sie der Concurrenz mit den Wasserbakterien, die sich ebenfalls in einer Art Kältestarre befinden, nicht ausgesetzt sind.

Ueber die Ausdauer der Kommabacillen im Eise selbst haben Uffelmann, Weiss und Renk Versuche angestellt und hat Koch Beobachtungen gemacht.

Zur Zeit der Epidemie in Nietleben (Koch, l. c. S. 158) Mitte bis Ende Januar 1893 kamen in Cröllwitz, 2 km, Trotha, 5 km, Lettin, 6 bis 7 km, und Wettin, 20 km von Halle-Nietleben entfernt, Cholerafälle vor, welche auf den Genuss von Saalewasser zurückgeführt werden mussten. Zu jener Zeit betrug die Lufttemperatur während der Nacht mehrmals — 20° C., die Saale war mit Eis bedeckt, und trotzdem hielten sich Cholerabacillen in ihr lebendig.

Die in und bei Nietleben gemachten Befunde (Seite 465) beweisen ebenfalls, dass der Cholerabacillus in eiskaltem Wasser unter Schnee und Eis existiren kann.

Uffelmann[3]) liess Wasser, welchem Cholerabacillen beigegeben waren, im Reagensröhrchen gefrieren, täglich thaute er nur so viel Tropfen auf, als gerade zur Untersuchung nothwendig waren. Trotz

---

[1]) Ueber einige bemerkenswerthe Befunde bei der Untersuchung choleraverdächtigen Materials. Deutsche med. Wochenschrift 1893, Nr. 23 ff.

[2]) Berl. klin. Wochenschr. 1892, S. 1210 und 1893, S. 916.

[3]) Weitere Beiträge zur Biologie des Cholerabacillus. II. Einfluss der Kälte auf seine Lebensfähigkeit. Berliner klinische Wochenschr. 1893, Nr. 7, S. 158.

einer Kälte, die in der Nacht bis — 24,8° C. betrug, hielten sich die Choleramikroben drei bis fünf Tage lebendig.

Renk[1]) ordnete seine Versuche ähnlich an wie Uffelmann, nur thaute Renk die ganze 3/4 bis 1 1/2 Liter betragende Masse auf, ehe er Proben entnahm. In einem Versuche waren die Cholerabacillen bei 9,6° C. Kälte in 39 Stunden abgestorben. In einem zweiten Versuche wurde eine aus Viehsalz und Eisstückchen hergestellte Kältemischung benutzt; nach drei Tagen waren alle Kommabacillen zu Grunde gegangen. In einem dritten Experiment wurde zuerst mit einer Kälte von — 7° C., als der Inhalt der Flaschen nach zwei Stunden vollständig gefroren war, mit — 2° C. und am dritten Tage mit — 0,5° C. gearbeitet. Nach 24 Stunden waren 1 500 000 Kommabacillen bis auf 12 000 bis 14 000, nach drei Tagen waren alle bis auf vereinzelte Exemplare verschwunden. In dem vierten Versuche sank die Zahl von 1 Mill. Cholerakeimen in 24 Stunden auf 24 400; nach vier Tagen waren alle abgestorben; in diesem und dem folgenden Versuche war die Temperatur wenig unter 0° C. gehalten worden. Im letzten Versuche zeigte sich, dass nach fünf Tagen ununterbrochener Frostwirkung alle Cholerabacillen getödtet waren, dass aber die Abtödtung erst nach sechs bis sieben Tagen eintrat, wenn die Frostwirkung täglich unterbrochen wurde. Die Einsaat hatte 1 1/2 Mill. auf den Cubikcentimeter betragen.

Weiss[2]) brachte Röhrchen mit Cholerabacillen, die in Wasser, Bouillon oder Cholerakoth suspendirt waren, in Kältemischungen hinein. Die Temperatur blieb einige Male mehrere Tage lang unter 0° C., andere Male aber hob sie sich im Verlaufe jedes Tages wieder bis über den Nullpunkt. Im Wasser hielten sich die Bacillen längstens 7 Tage, in Bouillon 21 Tage, in wenig Bouillon und Wasser 5 Tage, und im Cholerakoth nur 3 Tage.

Aus der Reihe aller dieser Versuche folgt, dass die Cholerakeime sich im Wasser sehr verschieden verhalten. Sie gehen darin häufig in kürzester Zeit zu Grunde, halten sich darin in anderen Fällen bei 0° mindestens mehrere Tage, bei 10° Wochen und bei 20° Monate hindurch, und zwar zuweilen selbst dann, wenn andere Organismen zugleich in grösserer Zahl zugegen sind.

Neben den vorstehend angegebenen, hauptsächlich experimentellen Untersuchungen stehen die früher bereits erwähnten

---

[1]) Ueber das Verhalten der Cholerabacillen im Eise. Fortschritte der Medicin 1893, Nr. 10, S. 396.

[2]) Zeitschr. f. Hygiene 18, 442.

Beobachtungen, wo man Cholerabacillen in Wassergefässen, Reservoiren, in Brunnen, Bächen und Flüssen aufgefunden und zum Theil sogar längere Zeit beobachtet hat. Sie zwingen zu dem Schluss, dass die Cholerabacillen noch häufiger im Wasser vorkommen und sich länger darin zu halten vermögen, als aus den Resultaten der Experimente allein hervorzugehen scheint.

Im Allgemeinen erwies sich das destillirte Wasser als am wenigsten zuträglich für die Cholerabacillen, meistens starben darin die Keime sofort, einmal indessen blieben sie drei Wochen (Nicati und Rietsch), ein anderes Mal sogar sieben Wochen (Maschek) am Leben. In dem letzteren Falle war dem Wasser etwas Kochsalzlösung hinzugesetzt.

In notorisch schlechtem Wasser, See-, Hafen-, Canalwasser (siehe z. B. die Versuche von Nicati und Rietsch) war die Lebensfähigkeit eine erhöhte. Diese Erscheinung passt zu den Angaben von Bolton, welcher erst bei einem Gehalt von etwa 40 Theilen organischer Substanz auf 100000 Theile Wasser Vermehrung constatiren konnte.

Ueber den Einfluss der Salze liegt eine Beobachtung von Dahmen[1]) vor, welcher fand, dass ein Zusatz von 1 Proc. krystallisirter Soda die neutrale Nährgelatine in hervorragendem Maasse zur Anzucht der Cholerabacillen geeignet mache. Weiter zeigte Aufrecht-Magdeburg[2]), dass eine Nährgelatine, mit Elbwasser hergestellt, in gleicher Weise wie 1 Proc. Soda wirkte. Hueppe führte aus, dass durch den hohen Kochsalzgehalt des Elbwassers bei Hamburg im August 1892 — bis zu 814 mg im Liter — sowie durch das in Folge der hohen Wassertemperatur (22°) bedingte Absterben mancher Wasserorganismen für die Erhaltung der Cholerabacillen im Elbwasser, in der Hamburger Leitung und den Hausreservoiren sehr günstige Bedingungen geschaffen worden seien.

Einen werthvollen Beitrag zu der Einwirkung von Salzen auf das Wachsthum von Cholerabacillen im Wasser lieferte Trenkmann[3]).

Er setzte zu 10 ccm Brunnenwasser eine durch die Plattencultur sofort bestimmte Anzahl Cholerabakterien und fügte einzelnen Röhrchen Salze hinzu. Sämmtliche Proben standen bei 21 bis 22° C.

---

[1]) Centralblatt f. Bakt. und Parasitenk. 12, Nr. 18.
[2]) Centralblatt f. Bakt. und Parasitenk. 13, Nr. 11/12.
[3]) Centralblatt f. Bakt. und Parasitenk. 13, Nr. 10.

Auf den Controlplatten fanden sich etwa 1600 Cholerabakterien. Nach 24 Stunden waren enthalten in

	Cholerabac.	Saprophyten
10 ccm sterilen Brunnenwassers	580 Cholerabac.	
„ „ + 1 pro Mille Chlornatrium . . .	9 240 „	
„ „ + 1 „ „ salpetrigs. Natrium .	17 600 „	
„ „ + 1 „ „ salpeters. Natrium . .	20 940 „	
„ „ + 1 „ „ kohlens. Natrium . .	31 000 „	
„ „ + 1 „ „ Dinatrinmphosphat .	6 540 „	
„ „ + 0,6 Proc. Chlornatrium + 0,3 kohlens. Natrium .	54 720 „	
„ „ + 1 pro Mille Chlorkalium	43 320 „	
„ „ + 1 „ „ salpeters. Kalium . .	22 740 „	
„ „ nicht ster. Brunnenwassers . . .	216 Cholerabac.	19 300 Saprophyten
„ „ + 1 pro Mille Chlornatrium . . .	10 000 „	32 400 „
„ „ + 1 pro Mille Chlornatrium + 1 pro Mille Schwefelnatr.	28 100 „	2 160 „

Als 10 ccm nicht sterilen Brunnenwassers + 0,6 pro Mille Chlornatrium + 0,3 pro Mille kohlensaures Natrium + 0,6 pro Mille Schwefelnatrium inficirt und bei 10 bis 12,5° C. gehalten wurden, fanden sich nach 24 Stunden 108 Cholera- und 54 andere Colonien, nach 4 Tagen 162 und 13 700; nach 7 Tagen waren die Cholerabacillen verschwunden. Bei 12,5 bis 16,0° C. hielten sich die Cholerabakterien in ähnlicher nicht steriler Lösung 9 Tage, während sie in dem nicht sterilisirten Brunnenwasser schon nach 2 Tagen abgestorben waren.

Klett[1]) setzte zu filtrirter Berliner Canaljauche Leitungswasser im Verhältniss von 1 Theil Jauche zu 5, 50, 100, 500, 1000 und 4000 Theilen Wasser und impfte mit Typhus- und Cholerabacillen. Nach vier Tagen waren noch überall Typhuskeime vorhanden, eine allmähliche Abnahme, dem Grade der Verdünnung entsprechend, liess sich nicht nachweisen; Cholerabacillen waren nach 24 Stunden in allen bei 16° C. gehaltenen Proben vorhanden, nach 48 Stunden noch in den Mischungen 1 : 5, 1 : 10, 1 : 50, nach vier Tagen waren sie auch dort verschwunden.

Kruse[2]) brachte die gleiche Menge Cholerabacillen in keimfrei filtrirtes, chemisch schlechtes, und auf die Hälfte concentrirtes,

---

[1]) Die Frage der Flussverunreinigung. Dissertation. Berlin 1893.

[2]) Zeitschrift für Hygiene und Infectionskrankheiten **17**, 31.

sodann in dasselbe aber nur filtrirte und zuletzt in das nicht filtrirte Brunnenwasser hinein. In der ersten Probe begann sowohl bei 22° als bei 37° unmittelbar nach der Einsaat das Wachsthum. Im einfach filtrirten Wasser machte sich bei 22° zuerst eine deutliche Verminderung und dann erst eine Vermehrung der Keime geltend, bei 37° begann sofort eine langsame Vermehrung. Im unfiltrirten Wasser trat bei beiden Temperaturen sofort eine stetige Verminderung der eingesäeten Cholerabacillen ein, während die im Wasser vorhandenen Saprophyten sich üppig vermehrten. Als ähnliche Experimente mit dem chemisch sehr reinen Leitungswasser angestellt wurden, fand überall bei beiden Temperaturen ein rasches und stetiges Absterben der Choleramikroben statt.

Nach diesen Untersuchungen lässt sich der Einfluss der organischen und anorganischen Stoffe im Wasser auf die Cholerabacillen nicht verkennen: gehaltreiche Wässer sind den Mikroben der Cholera förderlich.

Ferner ist in Rücksicht zu ziehen, dass die Choleramikroben wohl niemals ohne alle Beimischung in das Wasser gelangen. Sie kommen dorthin mit Schmutzwasser, oft sogar mit Fäcalien; sie befinden sich also entweder in einer mehr oder minder guten Nährlösung oder doch in der Nähe von Nahrungscentren. Die erstere kann in stagnirendem Wasser recht lange concentrirt bleiben, während sie in fliessendem Wasser allerdings bald verdünnt werden dürfte. Die Nahrungscentren bleiben jedoch auch dort bestehen, und diesen ist gerade für die Cholera eine hohe Bedeutung zuzusprechen. Die Kommabacillen haben das Bestreben, sich an feste Punkte anzuschliessen; die im Wasser vorhandenen oder an der Oberfläche schwimmenden Partikel, die abgestorbenen Pflanzentheile des Ufers, die modrigen Holzschichten des Pumpenrohres bilden solche Punkte für die Kommabacillen; dort vermögen sie sich vielleicht zu vermehren oder doch einige Zeit zu halten, während sie im freien Wasser einem rascheren Absterben entgegen gehen.

Aber alle diese Momente genügen nicht, um die auffallenden Unterschiede im Wachsthum und in der Dauerhaftigkeit der Cholerakeime im Wasser zu erklären. Wahrscheinlich spielt die den einzelnen Keimen innewohnende Lebensenergie in dieser Beziehung eine hervorragende Rolle. Aus einer grossen Reihe von Beobachtungen darf man folgern, dass ein Mikroorganismus, welcher längere Zeit ausserhalb des Thierkörpers gezüchtet ist, seine Infectionskraft und seine Wachsthumsfähigkeit in mehr oder minder hohem Grade, ja vollständig verlieren kann. Für die Cholera führt Frankland ein Beispiel von geringer Ausdauer an: Eine

auf Gelatine gewachsene ältere Cultur ging zu Grunde, als sie in Wasser übertragen wurde, sie wuchs aber nach dem Einimpfen in Bouillon zu kräftigen Bacillen aus, welche sich nun im Wasser zu halten vermochten.

Dass viele Cholerabacillen reines Wasser nicht als zuträglich empfinden, zeigt ihre oft sehr starke Abnahme in den ersten Tagen. Man bekommt den Eindruck, als ob ein Desinfectionsmittel auf die Cholerakeime eingewirkt hätte. Nur die kräftigsten Bacillen überstehen den Eingriff und wachsen dann unter sonst günstigen Bedingungen in den nächsten Tagen zu neuen zahlreichen Individuen aus.

Man hat der Concurrenz ein grosses Gewicht beigelegt und behauptet, „Fäulnisskeime", Saprophyten überwucherten die Choleraerreger. Gewiss wird das in manchen, vielleicht in vielen Fällen vorkommen, in anderen jedoch nicht. Ausser vielen sonstigen Umständen, welche in Rücksicht zu ziehen sind, ist auch die Art der Saprophyten von Belang. Nach dieser Richtung hin hat de Giaxa[1]) Versuche angestellt, die indessen noch nicht ausgedehnt und eindeutig genug sind, um hier näher darauf einzugehen. Während z. B. die Kommabacillen von den nach Hauser so benannten Proteusarten in kürzester Zeit überwuchert und unterdrückt werden sollen, vermögen sie neben einigen Kokken, Schimmel- und Hefearten sehr wohl weiter zu existiren. Auch die frühere Annahme, dass Fäulniss als solche die Cholerakeime rasch zum Absterben bringt, dürfte nicht immer zutreffen. Jedenfalls konnten Schottelius, Gruber und Andere in bereits mehrere Tage altem, flüssigem, „faulendem" Koth eine Vermehrung der Choleravibrionen nachweisen.

Da man nach den vorstehenden Erläuterungen durchaus nicht immer auf ein schnelles Absterben der Cholerabacillen rechnen darf, und da ausserdem stets die für die pathogenen Bakterien günstigsten Bedingungen vorauszusetzen sind, so erhellt, dass die Cholerakeime bei Wasseruntersuchungen gegebenen Falles die ernsteste Beachtung verdienen.

Um Wiederholungen zu vermeiden, erscheint es zweckmässig, nicht an dieser Stelle, sondern später, wenn von dem Nachweis der pathogenen Keime im Wasser die Rede ist, auf die sonstigen morphologischen und biologischen Verhältnisse der Infectionserreger einzugehen.

---

[1]) Zeitschrift f. Hygiene 6, 204. Ueber das Verhalten einiger pathogener Mikroorganismen im Meerwasser.

Ueber die Veränderungen, welche die pathogenen Bacillen im Wasser erleiden, über die Art ihres Zerfalles berichtet C. Braem[1]). Die Milzbrandbacillen färben sich, wenn sie länger als 48 Stunden im Wasser gelegen haben, weniger dunkel, oder sie bekommen kleine, nicht färbbare Lücken, „Vacuolen"; die Färbung nach Gram-Günther mit Pikrocarminvorfärbung lässt zunächst einen körnigen Zerfall des Zellprotoplasmas erkennen, dann verschwindet allmählich die violette Färbung und die todten Stäbchen färben sich rosa, und zwar um so schwächer, je länger sie im Wasser verweilt haben. Inzwischen haben die Stäbchen auch im Längs- und Querdurchmesser zugenommen, oft verschwinden die scharfen Ecken, und die ursprünglich geraden Begrenzungslinien sind bogenförmig geworden.

Die Cholerabacillen verdicken und verlängern sich im Wasser, werden plumper, verlieren oft die Krümmung und werden zu kurzovalen, sogar zu fast kugeligen Elementen. Ihre Contouren werden immer undeutlicher. Die Färbbarkeit nimmt mehr und mehr ab, bis sie zuletzt ganz verschwindet.

Aehnlich verhalten sich die Typhusbacillen. In dem Maasse, wie sie aufquellen, verlieren sie an Färbbarkeit, bis zuletzt verschwommene, blasse Gebilde übrig bleiben.

Bei allen drei Mikroorganismen fanden sich auch nach langer Zeit noch eine Reihe von Individuen, welche weder in der Form, noch in der Farbe von den lebenden abwichen. Die Cultur allein bewies, dass auch diese Mikroben abgestorben waren.

---

[1]) Untersuchungen über die Degenerationserscheinungen pathogener Bakterien im destillirten Wasser. Königsberg 1889.

XV.

Der mikroskopische und bakteriologische Nachweis der Mikroorganismen im Wasser.

Zum Nachweis der Bakterien im Wasser und zur Bestimmung ihrer Zahl dienen die mikroskopische Untersuchung und die Cultur in Nährgelatine, welche auf Glasplatten oder in Reagensröhrchen ausgebreitet wird. Um die Art der Mikroorganismen sicher zu erkennen, bedarf man unter Umständen noch einiger anderer Verfahren, nämlich der Stichcultur, der Cultur in Bouillon, in Milch, Nährsalzlösung, Zuckergelatine und Peptonwasser, auf Kartoffeln, auf Agargallerte, auf Fleischbrei, auf Blutserum, der Indolreaction und zuletzt des Thierexperimentes.

A. Verzeichniss der zur mikroskopischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung erforderlichen Gegenstände [1]).

a) Für die Entnahme und den Transport.

Sterilisirte Erlenmeyer'sche Kölbchen, Flaschen, oder grössere Reagensgläschen mit Watteverschluss und Gummikappen.

Ein Thermometer.

Eventuell der eine oder der andere der Seite 674 bis 678 angegebenen Apparate zur Entnahme aus mehr oder minder grosser Wassertiefe.

Reagensröhrchen bezw. Ballons mit Spitze oder Hals, zum Zuschmelzen für weiteren Transport.

Ein Gefäss mit Eis, für die Kölbchen, Röhrchen oder Ballons, wenn die Untersuchung nicht sehr bald der Entnahme folgt (S. 679).

Gummirte Etiquetten und Oelstift.

---

[1]) Die gesperrt gedruckten Gegenstände sind unbedingt erforderlich.

b) Für die mikroskopische Untersuchung.

Ein Mikroskop mit mindestens einem schwachen und einem starken Ocular, einem schwachen Trockensystem und einem System für homogene (Oel-) Immersion, einem Abbeschen Beleuchtungsapparat, mehreren Blenden und dem für die Immersion erforderlichen Oel.

(Das Verhältniss der Oculare und Objective sei derartig, dass Trockensystem und starkes Ocular eine 80- bis 120-fache, Immersionssystem und schwaches Ocular eine ungefähr 500fache Vergrösserung bewirken.)

Gewöhnliche und hohle Objectträger.

Deckgläschen.

Drei Platinnadeln, zwei davon sind 6 cm lange, dünne, in Glasstäbe eingelassene Platindrähte; die dritte wird hergestellt aus einem 0,2 mm starken Platindraht, der in der Flamme möglichst fein ausgezogen, und etwa 1 bis $1^1/_2$ cm lang in einen dünnen Glasstab eingeschmolzen ist (Schiller).

Drei Platinösen, zwei davon sind an der Spitze zu kleinen Oesen umgebogene, in Glasstäbe eingelassene Platindrähte; die dritte, sehr klein, ist hergestellt aus der Spitze der zweiten Hälfte des, wie vorstehend angegeben, ausgezogenen Platindrahtes.

Spitzgläser von 50 bis 100 ccm Inhalt.

Färbeflüssigkeiten in Flaschen mit kleinen Pipetten.

Vaselin bezw. Fett.

Canadabalsam.

Eine Spritzflasche.

Eine Pincette.

Eine Spirituslampe bezw. ein Bunsenbrenner.

Filtrirpapier.

c) Für die Plattencultur.

Rechtwinkelig geschnittene, sterilisirte Glasplatten nicht mehr als doppelt so breit, als die Entfernung von der Säule des Mikroskops bis zur Mitte des Objecttisches beträgt, und 15 bis 20 cm lang.

Petri'sche oder Soyka'sche Doppelschalen von etwa 10 cm Durchmesser.

Sterilisirte 1 ccm-Pipetten mit $^1/_{10}$ ccm-Theilung.

Sterilisirte Glasstäbe.

Röhrchen mit keimfreier, flüssiger, nicht über 40° C. warmer Nährgelatine.

Röhrchen mit keimfreiem, flüssigem, 40° C. warmem Nähragar.

Eine Schale mit Eiswasser, welche, mit Glasscheibe überdeckt, auf einem Nivellirständer steht.

Eine Libelle.

Glasglocken bezw. Teller zur Herrichtung von feuchten Kammern.

Glasbänkchen.

Ein Zählplatte nach Wolffhügel, d. h. eine in Quadratcentimeter getheilte Glasplatte über mattschwarzer Unterlage.

Eine Lupe.

d) Für das Studium der Art der Mikroorganismen.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Nährgelatine.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Bouillon.

Reagensröhrchen mit Peptonkochsalzwasser verschiedener Concentration.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Milch.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Lackmusmolke.

U-Röhren, gefüllt mit sterilisirtem Fleischwasser.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Agargallerte verschiedener Zusammensetzung.

Reagensröhrchen mit sterilisirtem Blutserum.

Erlenmeyer'sche Kölbchen mit Fleischbrei.

Sterilisirte gekochte Kartoffeln.

Reagensröhrchen mit mineralischer Nährflüssigkeit.

Sterilisirte Messer.

Sterilisirte Pincetten.

Eine sterilisirte Spritze (Morphiumspritze aus Glas mit aufgeschraubten Metallenden, oder Koch'sche Spritze).

Sublimatlösung 1 pro Mille unter Zusatz von 1 Proc. Salzsäure.

Beizen und Farbstoffe für die Cilienfärbung.

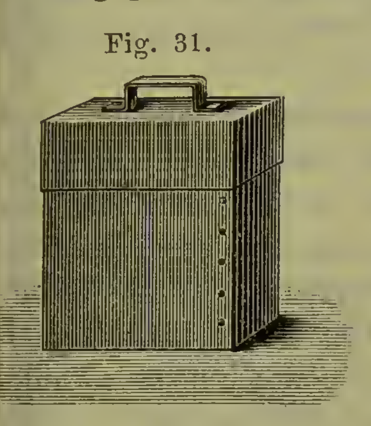
Ein Brütapparat, d. h. ein Wärmkasten mit Heizvorrichtung, welche gestattet, die Temperatur der Luft im Inneren des Apparates constant auf 36 bis 38° zu erhalten.

B. Die Vorbereitungen für die Untersuchungen.

Das Sterilisiren der Apparate, Glasgegenstände, Messer etc.

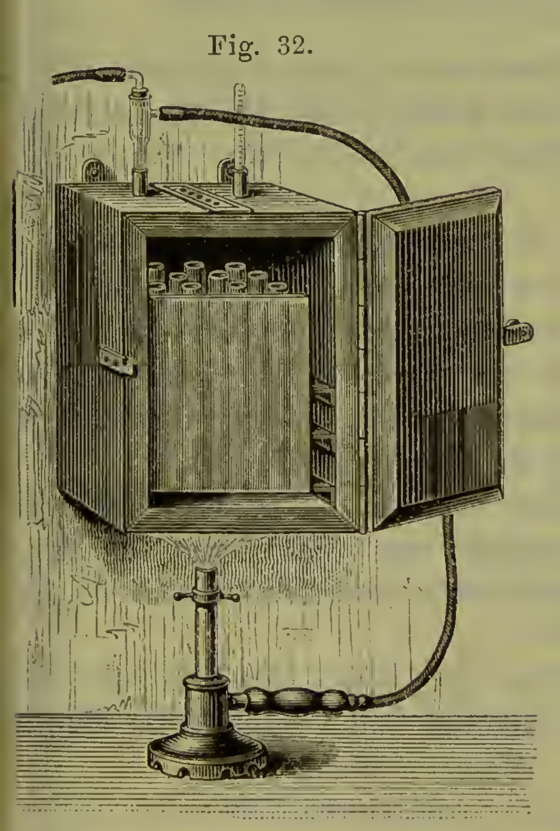
Die Glasgegenstände werden durch Auskochen gereinigt und cken geputzt oder auf Holzgestellen aufgestellt, bis sämmtliches Wasser abgelaufen ist. Die Reagirröhrchen, die Flaschen und die Erlenmeyer'schen Kölbchen schliesst man durch Bäusche ungeleimter, gewöhnlicher Watte, welche nicht zu fest eingesetzt werden dürfen. Die Glasplatten, die Glasstäbe und die kleinen Pipetten stellt man zweckmässig in passende Blechkästen (Fig. 31), um sie gegen nachträgliche Verunreinigung durch auffallende Keime zu schützen. Die füllten Kästen, sowie die Flaschen, Kölbchen, die Petri'schen er Soyka'schen Schalen, die Injectionsspritze etc. werden in einen Trockenschrank (Fig. 32) mit doppelten Wänden gebracht und $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 150 bis 180° C. erhitzt. In dieser Zeit sind die den Gefässen anhaftenden Keime abgetödtet, bezw. versengt. Man erkennt die genügende Hitzewirkung daran, dass die Watte eine leicht bräunliche Farbe angenommen hat. Sollte sie in einzelnen Gefässen intensiver braun geworden sein, so müssen letztere verworfen werden, da die gebildeten empyreumatischen Producte entwickelungshemmend auf die Bakterien einwirken können.

Fig. 31.



Blechkasten.

Fig. 32.



Trockenschrank.

Die vorstehend erwähnten Glassachen lassen sich auch durch $^3/_4$ stündiges Erhitzen im ömenden Wasserdampf sterilisiren. Die Reagensröhrchen werden, chdem der Wattepfropf etwa 1 cm weit in das Röhrchen hinein-

geschoben ist, mit der Oeffnung nach unten in kleinen Drahtkörbchen in den Sterilisirungsapparat gebracht; um das entstandene Condenswasser zu vertreiben, stellt man die sterilisirten Sachen in den Trockenschrank, wobei die Oeffnungen der Röhrchen nach oben sehen müssen.

Die Spitzgläser und die Glasglocken brauchen nicht sterilisirt zu werden; es genügt, sie in reinem Wasser auszuwaschen und mit einem reinen Tuch auszutrocknen.

Die Deckgläschen (für die Beobachtung im hängenden Tropfen) macht man keimfrei, indem man sie nach vorsichtigem Abwischen langsam durch eine nicht russende Flamme zieht. Die Platinnadeln, Platinösen, die Messer, Pincetten, die Impfnadeln, kurz, die Metallinstrumente, hält man so lange in die Flamme, bis die etwa anhaftenden Keime verbrannt sind (180°). Um eine erneute Infection dieser Gegenstände zu verhüten, werden sie noch heiss so auf die Tischkante gelegt, dass die Klingen und Spitzen die Unterlage nicht berühren, und mit einer Glasglocke überdeckt.

b) Die Anfertigung der Farbstofflösungen.

Die Farbstoffe, welche zur Zeit bei der bakteriologischen Untersuchung am häufigsten angewendet werden, sind das Bismarckbraun (Vesuvin), Fuchsin (Diamantrubin), Gentianaviolett, Methylenblau und Victoriablau.

Bismarckbraun kommt als gesättigte wässerige Lösung zur Verwendung. Die Flasche wird mit einem kleinen Trichter, in welchem das Filter ruht, geschlossen. Für den jedesmaligen Gebrauch werden einige Tropfen in ein Uhrschälchen mit destillirtem Wasser abfiltrirt. Diese verdünnte Lösung, deren Concentration dem Fall angepasst wird, dient zur Färbung (Koch).

Von dem Gentianaviolett werden 2,5 g durch Schütteln in 100 ccm Wasser gelöst, wonach man die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt. Das Filtrat enthält ungefähr 2 Proc. Gentianaviolett (Weigert).

Methylenblau löst man zu 2 bis 4 g, Fuchsin und Victoriablau zu 2,0 g in 15 ccm Alkohol und verdünnt die eine wie die andere Lösung mit 85 ccm Wasser (Weigert).

Für viele Mikroorganismen ist alkalische Methylenblaulösung (Löffler) sehr geeignet: 30 ccm concentrirte alkoholische Methylenblaulösung werden mit 100 ccm Kalilauge 1:10000 versetzt.

Intensiv und rasch färbt auch Carbolfuchsin (Ehrlich, Ziehl, Neelsen u. A.). Man bereitet dasselbe, indem man 1 g

chsin in 10 ccm Alkohol löst und die Flüssigkeit mit 100 ccm er fünfprocentigen Carbollösung versetzt.

Da diese concentrirte Lösung gern Farbstoffniederschläge bt, so verdünnt man sie zweckmässig zur Hälfte und mehr mit stillirtem Wasser. Die dünne Lösung eignet sich nicht nur für Färbung von Typhusbacillen, sondern auch für die anderen kterien in vorzüglicher Weise.

Empfohlen sei auch das Victoriablau; es färbt die Bakterien ch und intensiv, Gelatine und Agarreste, die Niederschläge aus sser, Bouillon u. s. w. hingegen sehr wenig. Da es leichter blasst als die anderen Anilinfarben, so eignet es sich für Dauerparate weniger gut.

Soll nach der Methode von Gram gefärbt werden, so beet man sich eine Lösung von Anilinwassergentianaviolett, inn man ungefähr 5,0 ccm Anilinöl mehrere Minuten lang mit) ccm Wasser kräftig schüttelt, 100 ccm des gesättigten Anilinssers abfiltrirt und 5 ccm einer gesättigten alkoholischen Genaviolettlösung hinzufügt. Man thut gut, diese Farbstofflösung nso wie die Lösung des Bismarckbraun vor dem jedesmaligen brauch zu filtriren. Die Färbeflüssigkeit hält nur kurze Zeit. lann fertigt man aus 1,0 g Jod, 2,0 g Jodkalium und 300 ccm sser eine Jodjodkaliumlösung an.

Ueber die Färbetechnik siehe Seite 681 und 691.

Zu den Färbeflüssigkeiten wird zweckmässig etwas Campher (100 ccm ein erbsengrosses Stückchen) gesetzt, wodurch ausser sserer Haltbarkeit der Lösungen eine bessere Färbung der kroorganismen bewirkt wird (Koch). Die Flaschen mit den bstofflösungen werden mit durchbohrten Stöpseln verschlossen, che Pipetten tragen. Man achte darauf, dass die Pipetten nicht auf den Boden der Flaschen reichen und dass ein etwa vordener Bodensatz auch auf andere Weise nicht aufgerüttelt wird; er Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln hat man nur selten hig, die Farbstofflösungen zu filtriren.

Von Zeit zu Zeit ist durch Anfertigung eines Präparates controliren, ob nicht in den Farbeflüssigkeiten selbst kroorganismen sich entwickelt haben!

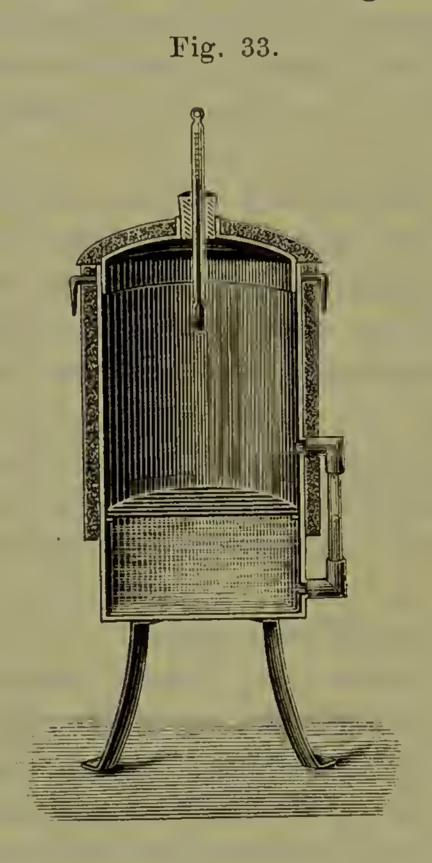
c) Die Bereitung der Nährgelatine.

Man setzt 500 g rohen, gehackten, fettfreien Fleisches mit iter Wasser an und lässt den Brei in einem kühlen Raume bis 24 Stunden stehen. Die Masse wird auf ein Leintuch ge-

schüttet und gut ausgepresst, wonach man das Filtrat durch Wasserzusatz auf 1 Liter ergänzt. Dann wird $^1/_2$ Stunde im Dampfkochtopf (Fig 33 u. 34) auf 100° C. erhitzt[1]), um den Blutfarbstoff zu zerstören und das Eiweiss, welches sich in dicken Ballen an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, zu entfernen.

Bei Zeitmangel kocht man sofort das Gemisch aus Fleisch und Wasser im Dampfsterilisirungsapparate eine bis zwei Stunden und lässt es zur Ausscheidung des Fettes abkühlen.

Fig. 33.



Kleiner Dampfsterilisirungsapparat im Durchschnitt.

Fig. 34.



Grösserer Dampfsterilisirungsapparat.

Die auf die eine oder die andere Weise hergestellte Brühe wird durch ein Faltenfilter besten Filtrirpapiers hindurchgegeben.

Von dem hellen, klaren Filtrat, dem „Fleischwasser“, wird ein Theil in ein Kölbchen gefüllt, $^1/_2$ Stunde im Dampftopf sterilisirt, fest verschlossen, etiquettirt und im Dunklen aufgehoben. Der Inhalt dient im Bedarfsfalle zur Füllung der U-Röhrchen bei der Untersuchung auf Typhusbacillen.

In den wiederum zum Kochen erhitzten Rest des Fleischwassers wird $^1/_2$ Proc. Kochsalz, 1 Proc. Pepton (*Peptonum sic*

[1]) Die Zeit, welche vergeht, bis das Thermometer im Apparate 100° C. zeigt, ist bei allen diesen Zeitbestimmungen selbstverständlich nicht mit gerechnet.

cum[1]) und 10 Proc. Gelatine (die beste für den Hausgebrauch übliche Gelatine) und wenn erwünscht 1 bis 2 Proc. Traubenzucker hinzugegeben. Nachdem alles gelöst ist, wird nochmals kräftig umgeschüttelt. Darauf setzt man unter zeitweiligem kräftigen Schütteln eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natrium so lange hinzu, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr geröthet, rothes gerade noch nicht gebläut und violettes (neutrales) nicht verändert wird. Sollte man zu viel Natriumcarbonat angewendet haben, so wird der Ueberschuss durch Zusatz von reiner Salzsäure oder Milchsäure neutralisirt.

Nach genauer Neutralisation, von welcher man sich durch mehrmaliges Proben zu überzeugen hat, fügt man 0,15 Proc. krystallisirtes Natriumcarbonat ($Na_2CO_3 + 10 H_2O$) hinzu, d. h. man giebt auf 1 Liter 1,5 g krystallisirte Soda oder 10 ccm von einer 15procentigen Lösung.

Nach Zusatz des Alkalis wird bei 1 Liter Flüssigkeit etwa 20 Minuten, bei 4 Litern etwa 30 Minuten lang gekocht. (Für die Untersuchung auf Cholera eignet sich eine stark alkalische Nährgelatine, welche ungefähr 1 Proc. krystallisirte Soda ($Na_2CO_3 + 10 H_2O$), entsprechend 0,37 Proc. wasserfreiem Natriumcarbonat (Na_2CO_3) enthält. Zu ihrer Herstellung setzt man zu 100 ccm der 0,15 Proc. Soda enthaltenden Gelatine 5,5 ccm einer 15procentigen Lösung krystallisirten Natriumcarbonats hinzu und sterilisirt 15 Minuten lang. Eine entstehende Trübung schadet in diesem Falle nicht.) Dann filtrirt man einen Theil der Flüssigkeit heiss durch ein doppeltes Faltenfilter aus bestem Filtrirpapier in sterilisirte Reagensröhrchen, indem man in jedes derselben 7 bis 10 ccm des hellgelben, klaren Filtrates hineinlaufen lässt und darauf achtet, dass, so weit der Wattepfropf reicht, die Nährlösung nicht die Wände des Röhrchens berührt; den Rest filtrirt man in Kölbchen von 100 bis 250 ccm Inhalt. Sollte die Flüssigkeit nicht klar durchlaufen, so filtrirt man sie durch ein reines Tuch in einen Kolben, lässt bis auf ungefähr 40° abkühlen und setzt unter tüchtigem Umrühren das mit der gleichen Menge sterilisirten Wassers kräftig geschüttelte Weisse eines Hühnereies jedem Liter Nährgelatine hinzu. Durch 15 Minuten dauerndes Kochen fällt das Eiweiss aus und schliesst den feinen Niederschlag ein.

Gleich nach dem Ueberfüllen und an dem folgenden Tage werden die gefüllten Reagensröhrchen und die Kölbchen im Dampfsterilisirungsapparate je 15 Minuten lang gekocht und rasch durch

---

[1]) Am besten erweist sich Pepton sic. Witte-Rostock.

Einsetzen in Wasser abgekühlt. Zu langes Erhitzen raubt der Gelatine die Fähigkeit, zu erstarren. Dieselbe Erscheinung kann eintreten bei zu grosser Alkalescenz.

Durch einmaliges Erhitzen auf 100° werden die in der Nährgelatine befindlichen Bacillen und Kokken sicher getödtet, nicht so sicher alle Sporen. Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren wird den letzteren indessen Zeit gegeben, auszukeimen und zu Bacillen auszuwachsen. Das Aufkochen am zweiten Tage zerstört dann die im Laufe des ersten Tages aus den Sporen entstandenen Bacillen. Der sterilisirte Nährstoff wird, sofern er nicht alsbald verwendet werden soll, vor dem Austrocknen geschützt, indem man die oberen Enden der mit Wattepfropfen verschlossenen Röhrchen mit passenden Gummikappen versieht. Da hier und da sich in der Gelatine sehr schwer zerstörbare Sporen finden, so ist die Nährgelatine in den ersten Tagen täglich zu besichtigen, ob sich nicht etwa Colonien darin gebildet haben. Die inficirten Röhrchen sind auszumerzen und abermals an zwei auf einander folgenden Tagen zu sterilisiren.

d) Die Bereitung sterilisirter Bouillon.

Man fertigt dieselbe in der Weise an, dass man von der Fleischflüssigkeit, welche zur Herstellung der Nährgelatine dient, nachdem man Kochsalz und Pepton, aber noch keine Gelatine hinzugesetzt hat, 50 ccm in ein kleines Kölbchen abgiesst, für sich neutralisirt, circa 0,15 Proc. Soda zugiebt, kocht, filtrirt, in Röhrchen vertheilt, sofort und am folgenden Tage sterilisirt.

Die Bereitung des Fleischwassers für die U-Röhrchen ist auf Seite 656 angegeben.

e) Die Bereitung der Agar-Agar-Nährgallerte.

Die Nährgelatine hat den Nachtheil, bei Temperaturen, welche über 23° C. liegen, sich zu verflüssigen. Dahingegen besitzt das Agar-Agar die Fähigkeit, noch bei 40° C. fest zu bleiben. Bei Culturen, welche die Temperatur des Blutes zu ihrer Entwickelung oder zu ihrem besseren Fortkommen verlangen, gebraucht man daher einen Nährboden, in welchem die Gelatine durch 1 Proc. Agar-Agar ersetzt ist.

Bei der Bereitung verfahre man folgendermaassen:

Man macht das Fleischwasser schwach alkalisch, erwärmt auf 100° und giebt unter langsamem Umrühren das fein zerzupfte

Agar-Agar (0,75 bis 1,5 Proc.) hinein. Dasselbe quillt in der heissen Flüssigkeit rasch auf. Dann kocht man drei bis vier Stunden im Dampfapparate, prüft hierauf die Reaction und macht, wenn nöthig, schwach alkalisch. Nun wird das Gemenge wieder so lange in den Dampfapparat gestellt, bis der obere Theil der Flüssigkeit klar ist (je nach der Menge kann dies noch 12 Stunden und mehr dauern). Dann giebt man hinein: Pepton sicc. alb. 1,0 Proc., Kochsalz 0,5 Proc., Gelatine 2,0 Proc., löst unter tüchtigem Umrühren, macht die Lösung schwach alkalisch und kocht eine Stunde im strömenden Dampf, in welcher Zeit die Flüssigkeit klar geworden ist. Man filtrirt zunächst durch ein weitmaschiges Tuch, dann nochmals durch ein doppeltes Faltenfilter in Reagircylinder und kleine Kölbchen.

Das filtrirte Agar wird zweimal je ½ Stunde lang sterilisirt.

Will man das Fleischwasserpeptonagar benutzen, so muss man dasselbe vorher verflüssigen, was erst bei ungefähr 100° gelingt. Man lässt dann bis auf höchstens 40° abkühlen, impft und giesst auf Platten aus. Das Agar-Agar hat die unangenehme Eigenschaft, Wasser auszuscheiden, wesshalb es an der Oberfläche feucht ist und leicht von der Platte abgleitet. Für Culturen eignen sich daher am besten flache Schalen (Soyka, Petri). Das Abgleiten kann man übrigens auch durch Siegellack verhindern, welchen man auf den Rand der Glasplatten träufelt.

Zur Herstellung sogenannter „hoher Röhrchen“ füllt man 12 bis 15 ccm des Nähragars in die Reagirröhrchen hinein.

Die „schrägen Röhrchen“ werden in der Weise hergestellt, dass man den Inhalt der Röhrchen — etwa 6 ccm Nähragar — verflüssigt und in schräger Lage der Röhrchen erstarren lässt.

f) Die Bereitung von Fleischbrei.

In Erlenmeyer'schen Kölbchen wird der Boden mit einer 2 cm hohen Schicht fettfreien, gehackten Fleisches bedeckt, und so viel Wasser zugegeben, dass das Fleisch noch herausragt. Die Masse wird an drei hinter einander folgenden Tagen in den Kölbchen sterilisirt. — Der Fleischbrei findet nur bei der Untersuchung auf Typhusbacillen Verwendung.

g) Die Bereitung von Peptonkochsalzwasser.

600 ccm destillirten Wassers werden mit 0,5 g Kochsalz versetzt und ½ Stunde gekocht. In die heisse Flüssigkeit werden

5 g Pepton gegeben, wenn man das Peptonkochsalzwasser zur Untersuchung auf Cholera, aber 15 g, wenn man es zum Nachweis des Typhus verwenden will. Sobald sich das Pepton gelöst hat, wird filtrirt und das Filtrat zum Theil in Reagirröhrchen gefüllt, welche ebenso, wie der im Kolben verbliebene Rest, 15 Minuten auf 100⁰ erhitzt werden.

Anmerkung. Das Pepton soll weiss, geruchlos, im warmen Wasser völlig löslich sein; seine Lösung muss klar und farblos aussehen, neutral oder schwach alkalisch reagiren, mit Fehling'scher Lösung eine durch Kochen unveränderliche violette Färbung, aber keinen röthlichen oder grünlichen Farbenton annehmen (bei Anwesenheit von Zucker wird kein Indol gebildet), sich bei Anwendung des Griess'schen Reagens nitritfrei zeigen und mit dem Diphenylreagens nach etwa fünf Minuten einen zwar schwachen, aber deutlich sichtbaren, schmalen, hellblauen Ring geben (Gorini, Centralblatt f. Bakt. 1893, S. 790).

h) Die Herstellung sterilisirter Milch.

Milch ist durch blosses Kochen schwer zu sterilisiren, es bedarf entweder des häufigen oder des sehr lange fortgesetzten Kochens; in beiden Fällen wird die Milch braun und in ihrer Gerinnungsfähigkeit etwas beschränkt. Kirchner hat nachgewiesen, dass das Chloroform die meisten der in der Milch enthaltenen Bakterien tödtet. Es sei daher ein combinirtes Verfahren empfohlen. 100 ccm frisch in ein sterilisirtes Gefäss gemolkener Milch werden sofort in einen sterilisirten Kolben geschüttet, dann werden 2,0 ccm Chloroform zugesetzt; der Kolben wird durch einen Gummipfropfen fest geschlossen und geschüttelt. Die Milch bleibt mehrere Tage mit dem Ueberschuss von Chloroform stehen, wird darauf in sterilisirte Reagenscylinder gefüllt, die wie üblich mit Wattepfropfen lose geschlossen sind, und an zwei aufeinander folgenden Tagen je $\frac{1}{2}$ Stunde sterilisirt. Die so behandelten Röhrchen kommen in den Brütapparat; diejenigen, deren Inhalt nach 48 Stunden geronnen ist, werden ausgeschieden, die übrigen werden fest verschlossen zum Gebrauch aufgehoben.

i) Die Herstellung der Nährsalzlösung.

Traubenzucker 20,0 g, Kalium- oder Natriumnitrat 10,0 g, Dikaliumphosphat 1,0 g, Magnesiumphosphat 2,0 g, Chlorcalcium 1,0 g werden in 1000 ccm destillirten Wassers gelöst und die Lösung an zwei aufeinander folgenden Tagen aufgekocht. Dient nur zur Differentialdiagnose bei der Untersuchung auf Typhusbacillen.

k) Das Präpariren der Kartoffeln zu Nährböden.

Manche Mikroorganismen wachsen auf durchschnittenen, gekochten Kartoffeln in charakteristischer Weise. Zum Anlegen von Kulturen eignen sich die nicht mehligen Arten, die Futter- oder Salatkartoffeln am besten. Die Haut derselben sei möglichst glatt. Sind sogenannte Augen vorhanden, so werden dieselben ausgestochen. Die Kartoffeln reinigt man alsdann gründlich mit Bürste und Wasser, legt sie eine Stunde lang in eine Sublimatlösung von 5:1000 und lässt sie danach während 30 Minuten in einem Blechgefässe mit durchbrochenem Boden in dem Dampfsterilisirungsapparate kochen, wodurch sie keimfrei werden. Während dieser Zeit wird eine feuchte Kammer bereitet, indem man eine Glasglocke mit einpromilliger saurer Sublimatlösung auswäscht, die Sublimatlösung wieder abgiesst, die Glocke mit sterilisirtem Wasser vom Sublimat befreit und auf ihren Boden eine mit frisch abgekochtem Wasser befeuchtete Scheibe Filtrirpapier legt. Für jede Kartoffel wird ein gewöhnliches Küchenmesser durch starkes Erhitzen sterilisirt.

Ist alles vorbereitet, so wäscht man sich die Hände mit Sublimatlösung, erfasst mit Zeigefinger und Daumen der linken Hand die Kartoffel und durchschneidet sie mit dem sterilisirten Messer. Dann legt man die beiden auseinander geklappten Hälften mit der Schnittfläche nach oben in die Schale und schliesst letztere sofort durch die übergestülpte Glockenhälfte. Bei diesem Verfahren ist darauf zu achten, dass die Schnittfläche der Kartoffel und der Schnittrand einzig und allein mit dem sterilen Messer, dagegen durchaus nicht mit den Fingern oder den Fingernägeln in Berührung komme.

E. v. Esmarch schlägt eine andere Art der Bereitung der Kartoffeln vor, welche sich bewährt hat. Man wäscht die Kartoffeln ab, schält sie mit einem Küchenmesser, schneidet sie in Scheiben, deren Grösse sich nach dem Rauminhalt kleiner Doppelschälchen richtet und spült dann die passend geschnittenen Scheiben in reinem Wasser ab. Nachdem die Kartoffelstückchen in die Glasgefässe gelegt sind, werden sie ungefähr eine Stunde lang in den Dampfsterilisirungsapparat gebracht. Derartig präparirte Kartoffeln bleiben wochenlang brauchbar. Die obere Schale schützt genügend vor verunreinigenden Keimen, welche aus der Luft hineinfallen können. Die gläsernen Doppelschälchen sind ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm hoch und haben einen Durchmesser von 5 bis 6 cm. Noch besser ist es, die Kartoffeln zuerst zu kochen, dann auszuschneiden, die Scheiben in die sterilisirten Schälchen zu legen und sie darauf

$^1/_4$ Stunde lang in den Dampfapparat zu bringen. Die Oberfläche der Kartoffelstücke bleibt unter dieser Bedingung weicher als bei dem Beschicken der Schälchen mit ungekochten Kartoffeln.

Globig schneidet aus gekochten Kartoffeln längliche Stücke, schiebt diese in gewöhnliche Reagirröhrchen, verschliesst mit Watte und sterilisirt kurze Zeit im Dampfkochtopf. Auch diese sehr einfache Methode ist recht brauchbar.

Der Typhusbacillus wächst charakteristischer und besser auf den nach der ersten Methode in grosse Glocken gelegten Kartoffeln. Kocht man die Kartoffeln in 2 bis 4proc. Kochsalzlösung (Fischer), so wachsen auch die Cholerabacillen darauf.

1) Die Bereitung eines festen durchsichtigen Nährbodens aus Blutserum.

Koch benutzte zuerst das Blutserum als Nährboden; es gelang ihm auf demselben bei Brüttemperatur die Züchtung mancher Organismen, welche auf Fleischwasserpeptongelatine oder Agar-Agar nicht zum Wachsthum zu bringen waren.

Die Bereitung sterilen Blutserums erfordert besondere Aufmerksamkeit; man muss sich dabei bemühen, ähnlich wie bei der Milch, von vornherein möglichst alle Keime auszuschliessen.

Dem zu schlachtenden Thiere werden, wenn angängig, die Haare am Halse abgeschnitten, worauf man die geschorene Stelle mit Sublimatlösung abwäscht und mit abgekochtem Wasser abspült. Ist das nicht thunlich, so trennt man die Haut in der Medianlinie so weit ab, dass sie bequem zur Seite gezogen werden kann. Nach Eröffnung der Halsschlagadern lässt man vorerst einiges Blut fortströmen und fängt alsdann das Blut in vorher mit 1 pro Mille Sublimatlösung ausgewaschenen, mit sterilisirtem Wasser nachgespülten, mit Alkohol und Aether gereinigten hohen Gläsern auf.

Die Gläser lässt man etwa 24 Stunden im Eisschrank stehen, ohne sie zu bewegen. Nach Ablauf dieser Zeit wird das klare, gelbliche Serum zu je 5 bis 8 ccm mit sterilisirten Pipetten in sterilisirte Reagensgläschen vertheilt.

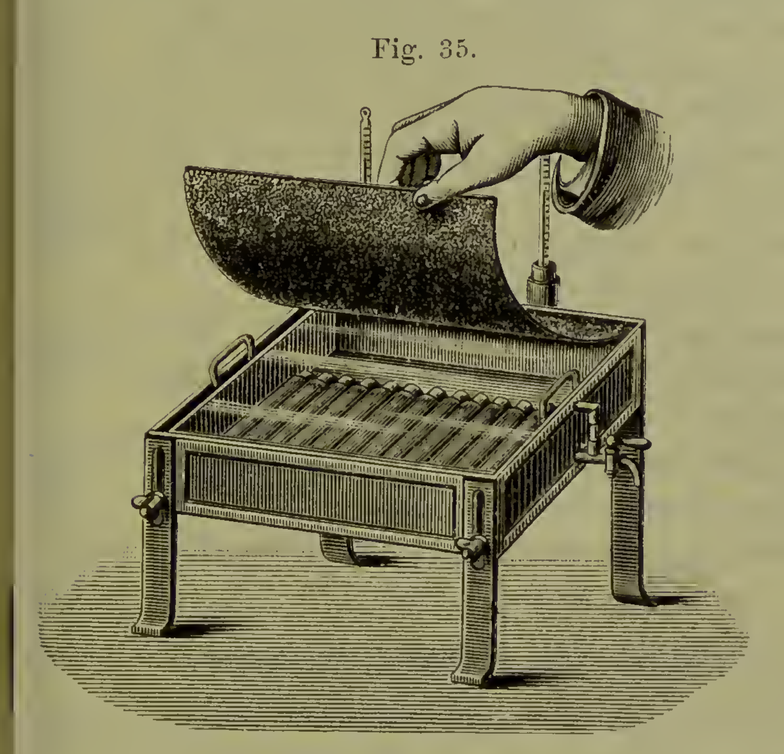
Die Pfropfen der Röhrchen sind so zwischen den Fingern zu halten, dass nur der aus dem Röhrchen hervorragende Theil gefasst wird, und dass der den eigentlichen Verschluss bildende Theil des Wattepfropfens mit den Fingern unter keinen Umständen in Berührung kommt.

Würde man das Serum kochen, um es zu sterilisiren, so würde es in Folge der Gerinnung undurchsichtig. Dagegen er-

starrt das Blutserum bei 65 bis 72°, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren.

Man tödtet daher die Keime durch discontinuirliche Erwärmung. Mindestens vier Tage lang werden die Serumröhrchen täglich acht Stunden und länger auf 68 Grad erhitzt. Es geschieht das in Apparaten von der durch Fig. 35 erläuterten Construction. Der Raum zwischen den Doppelwandungen des Kastens wird mit Paraffinöl oder Wasser angefüllt. Man wendet ersteres lieber als Wasser an, um das Rosten zu verhüten. Die Röhrchen werden schräg in den Apparat gelegt, damit das erstarrende Blutserum eine möglichst grosse Oberfläche erhalte.

Fig. 35.



Apparat zum Sterilisiren und Erstarren von Blutserum.

Die Temperatur soll nicht über 70° hinausgehen, weil sonst die Durchsichtigkeit leidet.

Die zur Erstarrung erforderliche Zeit schwankt zwischen einer halben und mehreren Stunden. Je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Erstarrung eintritt, um so mehr Zeit ist erforderlich, um so klarer aber wird auch das Präparat. Am schnellsten erstarrt Hammelserum, am langsamsten Kälberserum. Während des Festwerdens rühre man die Röhrchen nicht; öfteres Bewegen verhindert den Gelatinirungsprocess. Die fertigen Gläschen stellt man für drei Tage in den Brütapparat, um eventuell lebendig gebliebene Keime zur Entwickelung zu bringen. Die Röhrchen mit nicht sterilem Inhalt werden ausgeschieden.

Das sich beim Gelatiniren abscheidende Wasser darf nicht ausgegossen werden, weil das Serum sonst zu rasch austrocknet. Um die Serumröhrchen Monate hindurch frisch zu erhalten, schliesst man sie mit gut passenden Gummikappen, die dick mit Lanolin bestrichen sind. Lanolin ist für Bakterien und Schimmel undurchdringlich.

Die Impfung erfolgt durch Verstreichen des Impfmaterials mittelst einer Platinöse auf der schrägen Oberfläche des Blutserums.

m) Die Herstellung der Lackmusmolke[1]).

Ganz frische Milch wird mit der gleichen Menge Wasser versetzt, der so viel Salzsäure zugesetzt ist, als für die Ausfällung des Caseïns genügt. Der Caseïnniederschlag wird abfiltrirt. Das Filtrat wird nun genau neutralisirt (nicht bis zu eintretender Alkalescenz!), dann eine bis zwei Stunden im Dampfkochtopf gekocht, wobei der Rest des Caseïns ausfällt, und filtrirt. Ist die Molke alkalisch gemacht worden, so wird sie durch das Kochen braun oder gelbbraun und ist für Farbenreactionen nicht mehr verwendbar. Bleibt die Molke nach dem Filtriren trübe, so sterilisirt man sie, lässt den trüben Niederschlag sich absetzen und hebert die klare Flüssigkeit ab. Die völlig wasserhelle, mit einem Stich ins Gelbgrünliche versehene, genau neutrale Molke wird im Dampfkochtopf sterilisirt und zum Gebrauch aufgehoben.

Daneben wird gesondert und steril aufgehoben empfindliche Lackmuslösung (S. 383, 1.) von einer solchen Concentration, dass etwa 5 ccm zur Färbung von 100 ccm Molke genügen.

Die durch Zusammenschütten kleiner Proben erlangte Flüssigkeit darf empfindliches Lackmuspapier nicht färben und muss einen schönen, neutral-violetten — im Sinne der Optik purpurnen — Farbenton haben.

n) Die Herstellung der feuchten Kammer.

Als „feuchte Kammer“ dient der abgeschlossene Raum, welchen man erhält, wenn man eine Glasglocke in eine grössere Glasschale stellt. Untersatz und Glasglocke werden mit reinem Wasser oder verdünnter Sublimatlösung sorgfältig abgespült und sodann mit einem reinen Tuche gut abgetrocknet. Auf den Boden der unteren Schale legt man eine doppelte, fast den ganzen Boden einnehmende Scheibe von Filtrirpapier und befeuchtet sie mit Wasser. Sodann setzt man auf das Papier ein Glasbänkchen, welches man herstellt, indem man eine Glasplatte von ungefähr 4 cm Breite und 15 cm Länge mittelst Siegellack auf zwei ungefähr 1 cm hohe Glasleisten kittet. Auf das Bänkchen wird ein Stückchen Filtrirpapier gelegt, welches die Unterlage nach keiner Seite hin überragen darf. Das Papier dient dazu, die aufgelegte Versuchsplatte am Abgleiten zu hindern und die zu der

---

[1]) Petruschky, Bakteriologisch-chemische Untersuchungen. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 6, 657.

betreffenden Platte gehörige Notiz aufzunehmen. — Man kann mehrere Glasbänkchen nebst den zugehörigen Versuchsplatten in eine Glocke bringen, wobei als Regel gilt, dass die an Keimen vermuthlich reichhaltigste Platte zu unterst gesetzt wird.

Glasbänkchen, Papier, Wasser und Glocke brauchen nur rein, nicht aber steril zu sein, da sie mit der Nährgelatine nicht in directe Berührung kommen.

o) Behelfe.

Im Folgenden soll kurz erläutert werden, wie man sich helfen kann, wenn die beschriebenen Geräthe u. s. w. in wünschenswerther Vollständigkeit nicht zur Verfügung stehen.

Fehlt ein Trockenschrank, so sterilisirt man die Glassachen direct über einer nicht russenden Flamme. Die Wattepfropfen schiebt man vorher 1 cm tief in die betreffenden Gefässe hinein, damit die Flamme sie nicht ansengt.

Das Erhitzen muss bis zur Abtödtung der Keime getrieben werden. An der Stelle, wo der Wattepfropfen sitzt, zeigt eine leichte Bräunung desselben den erforderlichen Hitzegrad an. Stark angesengte Watte macht das Gläschen unbrauchbar. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass die über der freien Flamme zu sterilisirenden Kolben, Pipetten, Röhrchen u. s. w. vollständig lufttrocken sind. Die übrigen Glassachen lassen sich ebenfalls über der freien Flamme keimfrei machen. Die Glasplatten bedürfen, wenn sie vorher sorgfältig abgewaschen und mit einem reinen Tuche polirt wurden, zur Sterilisirung nur kurz dauernder Erhitzung der einen Seite (Abflammen); sie werden bis zum Gebrauch zur Abkühlung mit der abgeflammten Seite nach oben einzeln unter Glasglocken, oder zu zweien mit den sterilen Flächen aufeinander gelegt.

Der Trockenschrank lässt sich auch durch den Bratofen der Küche ersetzen; die leichte Bräunung der Watte, welche innerhalb von ein bis zwei Stunden eintritt und angiebt, dass der Hitzegrad für die Sterilisation genügend war, ist abzuwarten.

Eine geeignete Nährgelatine kann man sich herstellen durch Auflösen von 1 Theil Liebig'schen Fleischextractes, 1 Theil Pepton und 10 Theilen Gelatine ohne Zusatz von Kochsalz, welches sich in dem Fleischextract in genügender Menge vorfindet, in 100 Theilen Wasser, oder durch Auflösen von 2,5 Theilen Fleischpepton (z. B. Kemmerich's) und 10 Theilen Gelatine in 100 Theilen Wasser. Hueppe räth, diesen Lösungen, um sie allgemeiner brauchbar zu machen, Trauben- oder Rohrzucker ($^1/_2$ bis 2 Proc.) hinzuzusetzen, welchem Vorschlage wir beipflichten.

Die Bouillon lässt sich ebenfalls mit Hülfe von Fleischextract bezw. Fleischpepton bereiten.

Steht ein Dampfsterilisirungsapparat, dessen Anwendung übrigens seiner sicheren Wirkung wegen immer zu empfehlen ist, nicht zur Verfügung, so erhitze man die Nährflüssigkeit im Wasserbade, welchem zweckmässig Kochsalz oder Chlorcalcium zur Erhöhung des Siedepunktes hinzugesetzt wird. Das Aufkochen behufs Sterilisation kann in derselben Weise bewerkstelligt werden. Wenn die Röhrchen 15 Minuten in dem lebhaft kochenden Wasser gestanden haben, nehme man sie heraus und wische sie ab. Auch lassen sich die gefüllten Reagensgläschen durch kurzes Aufkochen über der freien Flamme sterilisiren.

Ein Dampfkochtopf lässt sich improvisiren durch einen vom Klempner gefertigten Cylinder von Weissblech von etwa 20 bis 25 cm Durchmesser, der oben einen Deckel trägt, durch dessen Undichtigkeiten die Wasserdämpfe schon genügend entweichen, und dessen Boden durchlöchert ist. In 6 cm Höhe von unten her ist aussen ein Blechring angelöthet, welcher dem Rande eines Kochtopfes der Herdfeuerung aufruht. Der Kochtopf wird mit Wasser gefüllt, das Herdfeuer entzündet; der Cylinder wird durch den aufsteigenden Dampf bald in seinem Inneren auf Siedetemperatur gebracht.

Ein Brütapparat einfachster Construction wird von Esmarch empfohlen. Auf den Boden eines grossen und hohen Kochtopfes wird ein Stück Filz oder Pappe gelegt, und darauf ein Becherglas gestellt, welches durch eingelegtes Blei oder durch Sand genügend beschwert ist. Der Kochtopf wird mit Wasser von 40° C. bis beinahe zum Rande des Becherglases gefüllt und durch ein Nachtlicht oder eine kleine Petroleumlampe auf einer Temperatur von 30 bis 37° C. gehalten. Als Verschluss dient ein Holzdeckel, welcher noch mit einer Watteschicht bedeckt wird.

Den Zählapparat kann man dadurch ersetzen, dass man auf ein Stück schwarzen Papieres mit weisser Farbe feine Linien in 1 cm Abstand zieht, die sich rechtwinkelig kreuzen. Die zu zählende Platte wird auf das Papier gelegt.

Die Bereitung des schräg erstarrten Blutserums lässt sich dadurch bedeutend abkürzen, dass man das möglichst sorgfältig eingefüllte und behandelte, sofort bei 65 bis 70° C. erstarrte Blutserum nur an einem Tage während 8 bis 12 Stunden auf dieser Temperatur hält und dann die Röhrchen gleich in den Brütapparat bringt. Innerhalb der nächsten zwei bis drei Tage werden sich in den Gläschen, welche Keime enthielten, Colonien

ntwickelt haben. Diese Röhrchen sind auszuscheiden. Nur die-enigen, welche keine Keimentwickelung zeigen, sind brauchbar.

Die feuchte Kammer kann man durch zwei auf einander edeckte Teller ersetzen. Hierbei sind die Glasbänkchen entbehr-ch, weil die Platten mit den Ecken dem Tellerrande aufliegen. a die Teller weniger dicht schliessen, als die Glocken, so ver-unstet einerseits die Feuchtigkeit schneller und andererseits önnen leichter fremde Keime in den Raum zwischen den beiden ellern gerathen. Man muss daher eine dickere Unterlage nassen iltrirpapiers anwenden, den Apparat an einem möglichst staub-eien, vor Luftzug geschützten Orte aufstellen und eventuell, um ıs Eindringen von Fliegen zu verhüten, eine Gazeumhüllung an-ingen oder ein feuchtes Tuch herumlegen.

Hat man zur Entnahme von Wasserproben Erlen-eyer'sche Kölbchen oder sterilisirte Reagensröhrchen nicht zur and, so koche man eine gewöhnliche Medicinflasche aus, spüle e wiederholt mit dem zu prüfenden Wasser, fülle dieselbe und rschliesse sie mit einem Stopfen, welchen man mit einem durch itze sterilisirten Messer aus einem grossen Korke heraus ge-hnitten und ebenfalls gekocht hat, oder besser noch, aus einem ischen Zweige unter Entfernung der Rinde mit einem abge-mmten Messer geschnitten hat. Die Untersuchung derartig tnommener Wasserproben muss baldmöglichst geschehen.

Besitzt man keinen mit Eis gefüllten Nivellirständer, so legt an die Platten nach Unterlage eines Blattes Papier auf einen rizontal stehenden Tisch, giesst aber die geimpfte Gelatine erst s den Röhrchen auf die Platte, wenn sie beginnt, dickflüssig werden.

C. Die Ausführung der Untersuchung.

a) Die Entnahme von Wasserproben.

Die richtige Entnahme der Wasserproben ist der wichtigste ieil der ganzen bakteriologisch - mikroskopischen Wasserunter-chung, sie ist die „conditio sine qua non". Leider wird aber, wie s die Erfahrung gelehrt hat, nirgends in dem ganzen Verfahren r Wasseruntersuchung so viel gefehlt, als in diesem Punkte; es ihm daher eine ausführliche Besprechung gewidmet.

Die mikroskopische Untersuchung verfolgt den Zweck, öbere Elemente, Fäcalreste, Abfälle aus Küche und Wirth-iaft etc. im Wasser nachzuweisen. Diese Körper sind im All-meinen schwerer als das Wasser, werden sich also am Boden den. Die Untersuchung des Bodensatzes, des Schlammes und

nicht die des freien Wassers giebt daher gewöhnlich die Antwort auf die gestellte Frage. Meistens kommt es darauf an, die oberste Schlammschicht zu erhalten, die man entweder nach Ablassen des Wassers direct abschöpft, oder bei nicht abgesenktem Wasserspiegel mit einem Schöpfgefässe entnimmt, nachdem die Wassertiefe vorher genau bestimmt worden ist. Hat man Zeit, so hängt man weite Glasschalen (die Hälfte einer „feuchten Kammer") in dem fraglichen Wasser dicht über dem Grunde auf und hebt sie nach einiger Zeit wieder heraus. Ist weniger Zeit vorhanden, so kann man bei geringer Tiefe die Schale vorsichtig in den Schlamm hineinsenken und die oberste Schlammschicht über den Rand langsam hineindringen lassen. Ferner lässt sich durch energische Bewegung des Wassers die oberste Schlammlage aufrühren und das mit Schlammtheilchen durchsetzte Wasser schöpfen und sedimentiren oder filtriren. In laufenden Wässern spannt man Filtertücher auf, in welchen sich der Schlamm absetzt.

Die bakteriologische Untersuchung soll, sofern nicht nach Krankheitserregern gesucht wird oder besondere Fragen beantwortet werden müssen, Aufschluss geben über die Zulänglichkeit der künstlichen oder natürlichen Filtration. Gewöhnlich muss also die Probeentnahme so stattfinden, dass die accessorischen Keime vermieden werden.

Will man die Leistung eines Sandfilters prüfen, so ist sein Rohwasser und sein Reinwasser zu untersuchen. Man schöpft daher die Probe für ersteres nicht aus irgend einer bequem zu erreichenden Stelle des Flusses, Sees oder Klär- bezw. Absitzbeckens, sondern direct vor den Saugern, und zwar auch dann, wenn die Probeentnahme dort etwas beschwerlicher und umständlicher ist, man z. B. das Wasser aus grösserer Tiefe heraufholen muss. In entsprechender Weise ist die Probe des filtrirten Wassers zu entnehmen; sie wird also nicht an einer beliebigen Stelle des Reinwasserreservoirs geschöpft, sondern möglichst dicht hinter den einzelnen Filtern aus dem Reinwasserrohre, welches zum Reservoir hinführt. Von Kümmel und Reinsch[1]) ist eine Methode angegeben, um die abführenden Rohre älterer Filter, die sonst nicht zugängig sind, der Probeentnahme zugängig zu machen.

Soll genau der Bakteriengehalt des Rohwassers mit dem seines Reinwassers verglichen werden, so ist das letztere um so viel später zu untersuchen, als das Rohwasser gebraucht, um sich

---

[1]) Reinsch, Ueber die Entnahme von Wasserproben behufs bakteriologischer Untersuchung bei den Sandfiltern älterer Construction. Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 14, 278.

in Reinwasser zu verwandeln und bis zur Stelle der Probeentnahme vorzudringen.

Will man wissen, wie bakterienhaltig das Wasser ist, welches in die Stadt geliefert wird, so ist die Probe vor dem Reinwassersauger, oder aus dem Windkessel, oder einem anderen geeigneten Orte des primären Rohrstranges zu entnehmen. Kommt es darauf an, die Bakterien in dem zur Vertheilung dienenden Rohrnetze zu bestimmen, so schöpft man die Probe nicht aus einem selten benutzten Hahn eines oberen Stockwerkes, sondern aus demjenigen Zapfhahn, welcher das meiste Wasser abgiebt, weil man bei ihm die Additionalkeime der Stagnation vermeidet, und die Bakterien im Hahn selbst keine Zeit zur Ansiedelung und Entwickelung haben. Schöpft man aus einem gewöhnlichen, nicht viel gebrauchten, nicht kühl gelegenen Zapfhahn, so genügt es nicht, das Wasser 10 Minuten oder einige Stunden hindurch ablaufen zu lassen, bevor man zur Prüfung Wasser entnimmt; der Hahn muss vielmehr gründlich mechanisch gereinigt und zugleich desinficirt werden, ferner ist eine event. vorhandene Leder- oder Gummiplatte zu entfernen, ihr Lager zu desinficiren und eine gehörig desinficirte und in sterilisirtem Wasser vom Desinfectionsmittel befreite neue Platte einzulegen. Ist Dieses oder Aehnliches geschehen, dann erst lässt man das Wasser längere Zeit ablaufen. Der Zapfhahn sei mit einem möglichst kurzen Rohrstück mit dem Strassenrohre verbunden.

Wird die Frage nach dem Keimgehalt einer Quelle gestellt, so schöpfe man nicht aus der Brunnenstube, sondern man suche die Quelle dort zu erreichen, wo sie aus dem Erdreiche, dem Gestein zu Tage tritt. Quillt sie unter Wasser hervor, so ist das vordringende Wasser unvermischt von dem umgebenden Wasser zu entnehmen. Man muss sich ferner hüten, bei der Entnahme das Erdreich oder Gestein zu berühren, damit nicht von dorther Bakterien losgerissen und in die Probe gespült werden. Nicht alle Quellen führen, wie früher gezeigt worden ist, keimfreies Wasser; die Untersuchung der Quellen hat also volle Berechtigung.

Aehnlich steht es mit der Untersuchung der Brunnen. Das Grundwasser ist ja im Allgemeinen von einer gewissen Tiefe an keimfrei; im einzelnen Falle kommt es aber darauf an, nachzuweisen, dass diese Annahme auch richtig ist. Nicht selten z. B. liegen Centralbrunnen dicht neben Flüssen; die physikalische und chemische Untersuchung lässt die Frage offen, ob Grund- oder Flusswasser geschöpft wird, oder weist nach, dass bald Flusswasser, bald Grundwasser gehoben wird, oder zeigt con-

stant Flusswasser oder Mischwasser an; dann muss entschieden werden, ob in einem solchen Falle das Wasser, also eventuell filtrirtes Flusswasser, keimfrei ist oder nicht, denn im ersteren Falle kann das Wasser wohl, im zweiten hingegen möglicherweise nicht zum Consum zugelassen werden.

Um die Frage nach dem Keimgehalt derartiger oder ähnlicher Brunnen zu entscheiden, ist erforderlich, dass der Brunnen in solcher Weise längere Zeit hindurch abgepumpt wird, wie er beim normalen Betriebe benutzt wird. Zuweilen kommt man schon zum Ziele, wenn man nach längerem Betriebe das Wasser aus dem nächsten, zugängigen Auslaufe entnimmt. Finden sich in einem solchen Falle keine oder sehr wenig Keime, so ist die genügende Filtrationsleistung erwiesen, finden sich indessen viele Keime, so bleibt der Einwand bestehen, die Bakterien seien auf dem Wege vom Austritt aus dem Erdreiche bis zur Entnahmestelle in das Wasser hineingelangt. Man kann auch das Wasser direct aus dem Brunnen dicht neben und unter dem Saugkorbe der Pumpe entnehmen in der Annahme, dass sich an dieser Stelle zudringendes Grundwasser auf dem Wege zur Pumpe befinde. Hierbei sind dann sowohl die nicht in Betracht kommenden zahlreichen Bakterien der oberen Wasserschichten, als auch die Bakterien des „Bodenschlammes“ zu vermeiden. Man muss also den Abstand des Saugkorbes von der Erdoberfläche und vom Brunnenboden vorher genau bestimmen. Indessen trifft die Annahme, dass sich Bakterien aus den oberen Wasserschichten und dem Brunnenschlamm dem zuströmendem Wasser nicht beimischen, wohl nur selten zu.

Um sich über den Keimgehalt des zur Verwendung kommenden Grundwassers zu unterrichten, ist in manchen Fällen erforderlich, neben dem fraglichen Brunnen einen Rohrbrunnen unter entsprechenden Cautelen einzutreiben, ihn zu desinficiren und dann die Probe zu entnehmen. Auch vorhandene Versuchsrohre in der Umgebung des Brunnens können hierzu benutzt werden, wenn sie gut desinficirt worden sind und ebenso tief hinunterreichen, als der Brunnen, bezw. bis in diejenige Schichttiefe gehen, aus welcher der Hauptbrunnen sein Wasser schöpft.

Gruber[1]) macht in einer sehr beherzigenswerthen Schrift darauf aufmerksam, dass es zuweilen nothwendig sei, abzuwarten, bis das Erdreich um die Rohrbrunnen herum zur Ruhe gekommen sei.

---

[1]) Die Grundlagen der hygienischen Beurtheilung des Wassers. Deutsche Vierteljahrsschrift f. öffentl. Gesundheitspflege 25, 428.

Auch der bereits von Gruber erwähnte Vorschlag, ein Rohr von der Seite oder dem Grunde des Brunnens aus in das Erdreich einzutreiben und dort das Wasser zur Untersuchung zu entnehmen, verdient Berücksichtigung.

Gelingt das Eintreiben eines Rohres in den Kesselbrunnen und steht eine genügende Pumpkraft zur Verfügung, welche den Wasserspiegel stark senkt, so wird der eingetriebene abessinische Brunnen zum artesischen, d. h. über dem Brunnenwasserspiegel wird springbrunnenartig das unter Druck stehende Wasser der tieferen Bodenschichten aus dem eingetriebenen Rohre hervortreten; das längere Zeit hindurch hervordringende Wasser spült das Rohr gründlich aus und man erhält so auf die Frage, ob das eindringende Wasser keimfrei ist, eine correcte Antwort.

Leicht liessen sich noch mehr Varietäten der Probeentnahme anführen; jedoch genügen die vorgeführten Beispiele, gezeigt zu haben, dass es bei der Untersuchung der Filtrationsleistung nicht Princip sein muss, Bakterien finden zu wollen — das ist leicht und führt immer zu einem unrichtigen Schlussresultate —, sondern Bakterien nicht zu finden; beherzigt man diese Mahnung, so werden einwandsfreie Entnahmen gemacht werden.

Bei gewöhnlichen Pumpbrunnen, wo das Wasser nicht mit Maschinenkraft gehoben werden kann, gelangt man mit dem Abpumpen, wie früher gezeigt worden ist, nicht zum Ziele; man wird bei diesen Brunnen die accessorischen Bakterien nicht los. Daher versucht man besser einen Nortonbrunnen in oder neben den Kesselbrunnen zu schlagen und dessen Wasser zu untersuchen. Die Höhe der Kosten wird indessen oft hindernd im Wege stehen, und man wird vielfach unter Verzicht auf eine bakteriologische Untersuchung sich darauf beschränken müssen, aus den örtlichen Verhältnissen Schlüsse über die biologische Qualität des Wassers zu ziehen.

Aus einem gewöhnlichen Kesselbrunnen durch Pumpen oder Schöpfen eine Probe zu entnehmen, in ihr die Arten- und die Individuenzahl zu bestimmen und daraus Schlüsse ziehen zu wollen über den Keimgehalt des eintretenden Wassers, ist nach unseren jetzigen Kenntnissen über die Bakteriologie der Brunnen nicht mehr gestattet.

Zur Entscheidung der Frage, ob unreine Zuflüsse in ein Wasser gelangen, ist die bakteriologische Untersuchung allein wenig geeignet. Die Untersuchung des Gesammtwassers von

Brunnen und Quellen giebt z. B. über unreine Zuflüsse derselben nur in seltenen Fällen eine Auskunft. Die verdächtigen Zuflüsse werden vielmehr durch die Besichtigung festgestellt; die seitlich oder von oben einfliessenden Wasserströmchen lassen sich dann leicht abfangen und bakteriologisch untersuchen. Bei Flüssen und Seen deutet, wie früher schon gesagt, das Ansteigen der Keimzahl auf eine Verunreinigung hin.

Soll See- und Flusswasser untersucht werden, so ist nach der Fragestellung oder dem Zweck zu entscheiden, ob die Probe vom Ufer oder aus der Mitte, von der Oberfläche oder aus der Tiefe zu entnehmen ist.

Die zur Wasserentnahme dienenden Gefässe müssen sterilisirt sein.

Mit sterilisirter Watte geschlossene Kölbchen oder Reagensgläser sind die geeigneten Instrumente zur Entnahme von der Oberfläche bequem und frei vorliegenden Wassers. Muss Wasser dicht unter der Oberfläche geschöpft werden, so verwendet man, sofern man bequem dazu kann, Flaschen mit Glasstöpseln oder Soxhletflaschen mit Gummipfropfen, desinficirt vorher die Hände nach gründlicher Reinigung mit Wasser und Seife, bringt die Flasche geschlossen unter Wasser, so dass der Pfropfen bei fliessendem Wasser gegen den Strom gerichtet ist, wartet einige Minuten, damit die aus den oberen Wasserschichten mitgerissenen Bakterien fortgeschwemmt werden, und öffnet dann den Pfropfen. Sobald genügend Wasser eingeflossen ist, setzt man den Pfropfen, welcher während des Einfliessens dicht neben der Flasche und in gleicher Höhe mit ihr gehalten worden ist, fest auf und hebt die verschlossene Flasche heraus.

Soll unter der Oberfläche eines stagnirenden Wassers geschöpft werden, so sind dieselben Vorsichtsmaassnahmen zu treffen; da sich aber das Wasser nicht bewegt, so schiebt der Entnehmer die Flasche vor, nachdem er sie längere Zeit ruhig dicht vor sich unter Wasser gehalten hat, um auf diese Weise die mitgerissenen Mikroben der oberen Wasserschichten zu entfernen.

Noch einfacher nimmt man statt der Glasflaschen Reagircylinder, welche in ihrem oberen Theile zu einer ziemlich scharf umgebogenen Capillare ausgezogen, dann theilweise luftleer gemacht und zugeschmolzen worden sind.

Ein so präparirtes Röhrchen wird in die Hohlhand genommen und, wie vorhin angegeben, gegen den Strom gebracht. Darauf wird nach kurzer Zeit mit dem Daumennagel der desinficirten, das Gläschen haltenden Hand die Spitze abgesprengt. Beim

Herausnehmen muss die Capillare nach unten sehen und der untere Theil des Röhrchens mit voller Faust gefasst werden, um durch die Erwärmung das Eindringen von Wasser aus den höheren Schichten zu vermeiden.

Aus Wassertiefen von $^1/_2$ bis 3 m schöpfen wir die Proben zur bakteriologischen Untersuchung in folgender Weise:

An einen Eisenstab von etwa 1,5 m Länge und 6 mm Dicke sind in Abständen von 25 cm Führungsösen angelöthet, durch welche ein gewöhnliches Glasrohr von etwa 5 mm Stärke gesteckt ist. Das Glasrohr ist oben mit einem kleinen weichen Gummischlauch, über welchen ein kräftiger Quetschhahn fasst, oder in welchen ein Stück Glasstab gesteckt ist, verschlossen. Unten ist das Glasrohr zu einer kräftigen kurzen Spitze verjüngt. An dem untersten Ende des Eisenstabes sind je zwei in zwei Spitzen auslaufende Zwingen, davon die obere verschiebbar, angebracht, in welchen ein dünnwandiges Reagensgläschen durch mehr oder weniger weites Ueberstreifen einer Hülse über die Zwingenspitzen sicher befestigt werden kann. Der Reagircylinder ist mit einem weichen, gut schliessenden, durchbohrten Gummipfropfen verschlossen. Durch die mit Lanolin bestrichene Durchbohrung des Pfropfens wird die, wie vorhin beschrieben, zur Pipette umgewandelte Glasröhre gesteckt, so dass die Spitze etwa 2 cm von dem Boden des Reagircylinders entfernt ist (Fig. 36, a. f. S.).

Wir führen das so zusammengesetzte Geräth bis zu der Wassertiefe, Felsspalte u. s. w., aus welcher die Probe entnommen werden soll, lassen es eine Minute dort und ziehen es wieder heraus, um uns zu überzeugen, dass kein Wasser in das Reagensröhrchen eingedrungen ist. Ist das nicht der Fall, so wird der Apparat wieder eingeführt, bis der Boden des Reagirrohres dicht über der Stelle steht, von welcher das Wasser geschöpft werden soll, dann wird mit einem kurzen, kräftigen Stosse das Glasrohr vor- und damit der Boden des Reagircylinders durchgestossen, worauf das Wasser, frei von den Bakterien der oberen Schichten und des Bodenschlammes, in die Pipette eindringt; durch Lüften des Quetschhahnes oder Glasstabes lässt man es beliebig hoch steigen und hält es dann durch Schliessen des Gummischlauches in dem Rohre fest. Der Apparat wird herausgezogen, die Spitze des Glasrohres mit sterilisirter Watte trocken gerieben, durch den sterilisirten Pfropfen eines sterilisirten Reagensröhrchens gestossen, und hierauf das Wasser durch Oeffnen des Gummischlauches aus dem Glasrohre keimdicht abgelassen.

Auf den ersten Eisenstab lässt sich ein zweiter und dritter schrauben, und auf das erste Glasrohr ein zweites und drittes Glasrohr mit einem kräftigen kurzen Gummistück fest aufsetzen.

Fig. 36.

Diesen sehr einfachen Apparat haben wir mit gutem Erfolge benutzt, sowohl um Wasser aus bestimmten Tiefen offener Wässer oder aus den unter Wasser der Quellstuben befindlichen Quellzuflüssen zu schöpfen, als auch um Proben aus einem bis zum Wasserspiegel zugängig gemachten Centralbrunnen neben und unter dem Saugkorbe zu fassen.

Das Instrument lässt sich natürlich leicht modificiren, so z. B. durch Ersatz des Glasrohres durch ein Metallrohr, durch Ansetzen einer 50 oder 100 ccm-Pipette an das untere Ende des Glasrohres, durch Anbinden eines luftleer gemachten Condoms an den Gummischlauch, um an dem Aufgetriebenwerden des Condoms die Menge des in die Pipette eingetretenen Wassers abschätzen zu können u. s. w.

Wollen wir Wasser unter Wasser in geringer Tiefe entnehmen, z. B. aus einer Felsspalte einer Brunnenstube, so verschliessen wir die untere Oeffnung einer 100 ccm Vollpipette oder eines Glasrohres mit Paraffin oder Siegellack, führen das Instrument bis zur Entnahmestelle und durchstossen den Pfropfen mit sterilisirtem Draht.

Um das Wasser aus grösseren Tiefen, z. B. aus nicht besteigbaren Kesselbrunnen, dicht über dem Boden zu entnehmen, sind eine ganze Reihe von Apparaten angegeben, die sich in zwei Gruppen eintheilen lassen

Zu der ersteren gehören die Flaschenapparate. Glasflaschen mit Glasstöpseln werden in einen unten beschwerten Metallrahmen eingeschaltet, der obere Theil des Rahmens trägt eine Schnur, an welcher der Apparat niedergelassen wird. In der betreffenden Tiefe wird der Stöpsel durch eine zweite Schnur gehoben, aber nicht aus dem Flaschenhalse herausgezogen, worauf das Wasser eindringt. Der Schluss des Pfropfens geschieht entweder durch ein eigenes Gewicht [Cruz[1])], welches zuweilen noch durch eine Belastung vergrössert ist [Rohrbeck[2])], oder durch Federkraft [Johnston[3]), Heyroth[4])]. Der Apparat des letzten Autors ist, da er zu viel Bakterien aus den oberen Wasserschichten mitnimmt, weniger zu empfehlen.

Die zweite Gruppe der Apparate besteht aus einem beschwerten Reagensröhrchen, welches oben zu einer feinen gezogenen Capillare ausgezogen und durch Erhitzung fast luftleer gemacht ist. Das Röhrchen wird auf die gewünschte Tiefe gebracht und die Capillare zerbrochen, entweder durch Zug an einem Faden, welcher um die gekrümmte Capillare geschlungen ist, oder durch ein an dem Faden, welcher das Röhrchen trägt, niederfallendes, durchlochtes Bleigewicht. Letzteres Verfahren hat den Vorzug, dass man nur eines Fadens bedarf, was angenehm ist, da sich in grösseren Tiefen mit zwei Fäden schlechter arbeiten lässt. Die eine Unterabtheilung dieser zweiten Gruppe lässt die Mündung der Capillare nach oben [Miquel[5]), Russel[6]), Sclavo[7])], die andere nach unten sehen. Erstere Anordnung ist principiell unrichtig; wenn auch in eine eigentliche Capillare Wasser aus den oberen Wasserschichten beim Heraufwinden nicht eindringt, so ist doch zu bedenken, dass das ausgezogene Glasrohr nicht immer überall capillar ist, und dass hier und da Wasser eindringen kann, ohne dass man es merkt.

Dieser Uebelstand wird sicher vermieden, wenn die Capillare nach unten sieht, dann die in der Rundung des Rohres eingeschlossene

[1]) Oswaldo Gonçalves Cruz, Un nouvel appareil pour la recolte des eaux. Rio de Janeiro 1893.

[2]) Rohrbeck, Katalog, S. 131.

[3]) Wyatt Johnston, On the collection of samples of water, for bacteriological analysis. Canadian report of science 1892.

[4]) Reiseausrüstung für Zwecke der Entnahme und bakteriologischen Untersuchung von Wasserproben. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 7, 381.)

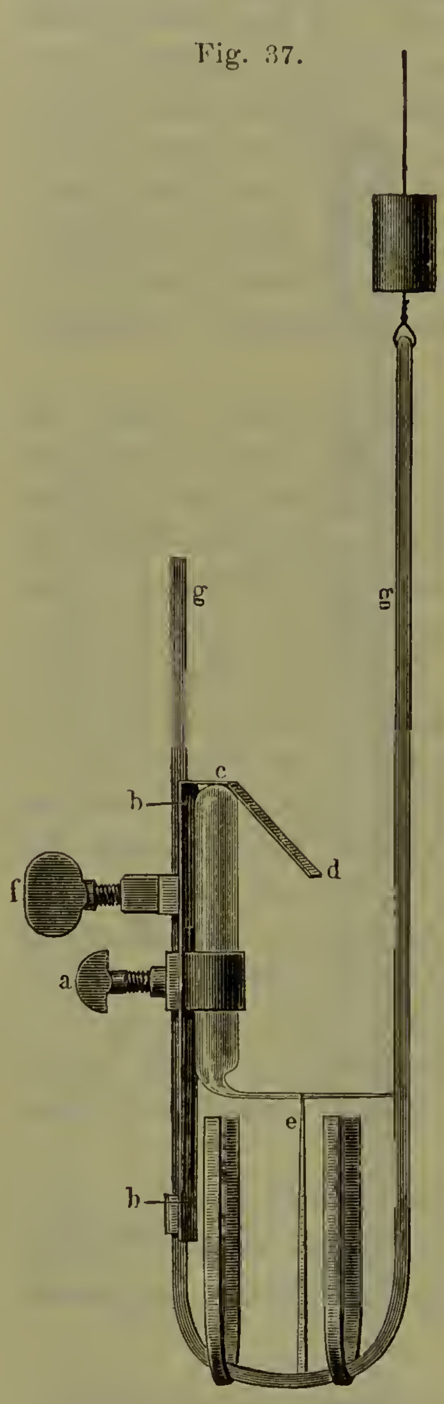
[5]) Manuel pratique d'analyse bact. des eaux 1892, p. 5.

[6]) Untersuchungen über im Golf von Neapel lebende Bakterien. Zeitschrift f. Hygiene u. Infectionskrankheiten 11, 168.

[7]) Sclavo, Di un nuovo apparecchio par la presa dell' acque a profondita. Ministerio dell' Interno 1892. Ref. in Hygien. Rundschau 1893, S. 194.

Luft dehnt sich in den oberen Wasserschichten entsprechend dem abnehmenden Druck aus und drückt höchstens von dem in der Tiefe aufgenommenen Wasser etwas hinaus. Ist das ausgezogene Rohr an einer nicht capillaren Stelle gesprungen, so lässt es oberhalb des Wassers den Inhalt ausfliessen und der Versuch muss wiederholt werden. Ein Apparat der letzten Art ist von Runschke[1]) angegeben.

Fig. 37.



Wir benutzen einen ähnlichen, beistehend abgebildeten Apparat. Ein luftleer gemachtes Reagirrohr mit lang ausgezogener Capillare wird mittelst eines breiten, dünnen, durch die Schraube *a* anspannbaren Kupferbandes so gegen den flachen Kupferstab *b* befestigt, dass seine Kuppe sich in eine Oeffnung *c* des in die Platte *d* auslaufenden Metallstabes *b* einstemmt. Darauf wird der Metallstab *b* mit dem an ihm befestigten Reagirrohre so weit gesenkt, dass die Capillare auf der von unten hervorragenden Schneide *e* aufliegt, und nun mit der Schraube *f* an dem starken Kupferstabe *g* des Gestelles festgeschraubt.

Umgeben ist der Apparat von vier aufwärts gebogenen Armen, um das Glas gegen Stösse zu schützen. Ein an dem Faden niedergehendes Stückchen Bleirohr schlägt die Spitze der Capillare auf oder an der Schneide ab.

Für die Entnahme aus grossen Tiefen ist von B. Fischer[2]) ein Apparat angegeben, welcher aus dem Tiefseewasserschöpfapparate von Sigsbec entstanden ist. Das Wasser tritt beim Nieder-

[1]) Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Breslau 1891, S. 17.

[2]) Ueber das Grundwasser von Kiel u. s. w. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten **13**, 260.

gehen durch ein mittelst sich drehender Flügelschraube geöffnetes Ventil durch den Apparat hindurch. Wird der Apparat nicht weiter gesenkt, so schliesst sich das Ventil durch seine Schwere und bleibt durch den Gegendruck der Flügelschraube beim Herausziehen geschlossen.

Im Allgemeinen soll bei derartigen Untersuchungen der Experimentator die Proben selbst entnehmen und gleich an Ort und Stelle verarbeiten, entweder — und zwar am besten — zu Rollröhrchen- oder zu Schalenculturen. Jedes Rollröhrchen wird zuerst in Papier und dann in sehr wenig Watte gewickelt; die Schalen stecken wir in viereckige passende Papierdüten, welche man in jeder Apotheke oder Materialwaarenhandlung bekommen kann, legen zwischen die einzelnen Schalen sehr dünne Schichten Watte, wickeln dann alle zusammen in ein Papier, umgeben sie mit einer dickeren Schicht Watte und schlagen das Ganze nochmals in Papier ein. Diese Umhüllung schützt gegen Kälte und Hitze.

Müssen die Wasserproben verschickt werden, so sind die Capillaren kurz zuzuschmelzen, doppelt etiquettirt, in einen wasserdichten Kasten (Deckelverschluss mit Gummipackung und Schrauben) zwischen Watte zu verpacken. Dieser Kasten ist in einen zweiten ebenfalls wasserdichten Kasten so einzustellen, dass der erstere Kasten überall von Eisstückchen umgeben ist.

Sollen Flaschen verpackt werden, so sind die Stöpsel fest mit Pergamentpapier zu überbinden, welches in Sublimatlösung gelegen hat. Nachher werden sie behandelt wie die Röhrchen. Von Heyroth, von Praussnitz und A. Pfuhl sind besondere Kästchen angegeben zur Aufnahme der Röhrchen. Im Wesentlichen bestehen sie aus einem gut schliessenden Blechkasten, welcher gelochte Einsätze zur Aufnahme der Flaschen oder Röhrchen enthält.

Bei der Ankunft der Proben muss sofort ihre Verarbeitung beginnen und in einem der Gläser gleich nach der Entnahme der zur Plattencultur erforderlichen Wassermengen mit einem genauen Thermometer die Temperatur festgestellt werden.

Die mikroskopische Untersuchung.

b) Die Untersuchung der ungefärbten Präparate.

Man bringt zum Beginn der Untersuchung je einen kleinen Tropfen des zu prüfenden Wassers auf die Mitte zweier gut gereinigter Deckgläschen und legt diese, bis das Wasser verdunstet

ist, auf Fliesspapier unter eine Glasglocke. Während dieser Zeit werden zunächst die Platten- bezw. Rollröhrchenculturen angelegt, wie unter c) dieses Capitels beschrieben ist. Dann bestreicht man den Rand des Schliffes eines hohlen Objectträgers mit Vaseline, träufelt einen kleinen Tropfen des zu untersuchenden Wassers auf ein Deckgläschen und legt dasselbe so auf den Hohlschliff, dass der hängende Tropfen weder den Boden noch den Rand berührt. In derselben Weise wird ein zweiter hohler Objectträger beschickt. Sodann wird der Tropfen bei mittelweiter Blende und 100facher Vergrösserung durchforscht. Hierbei erkennt man Algen, Diatomeen und grössere Wasserthierchen, beobachtet die Ortsveränderung der mit Bewegung begabten Wesen und betrachtet die grösseren anorganischen Partikel, sowie pflanzliche und thierische Reste. Nach dieser Orientirung über die gröberen Partikel bringt man eines der erkannten Objecte oder den Rand des Tropfens in die Mitte des Gesichtsfeldes. Dann schaltet man statt des Trockensystems die Immersionslinse ein (ein sogenannter Revolver ist für den Systemwechsel sehr zu empfehlen), legt, wenn erforderlich, eine etwas weitere Blende ein, bringt einen nicht zu kleinen Tropfen Oel auf das Deckgläschen, nimmt das schwache Ocular und stellt das in die Mitte gebrachte Object vorsichtig und genau ein. Man kann auch einen Wassertropfen auf einen Objectträger bringen, ihn mit einem Deckgläschen bedecken und nun untersuchen. Statt der Oelimmersion lässt sich in diesem Falle auch gut ein stärkeres Trockensystem verwenden.

Bei der Durchmusterung des Tropfens sieht man, welcher Art die anorganischen Reste, die pflanzlichen und thierischen Gebilde sind.

Die Molecularbewegung kleinster Körperchen darf nicht als eine selbständige Bewegung angesehen werden.

Zuletzt giesst man den Rest des zu untersuchenden Wassers in ein Spitzglas, deckt eine Glasplatte darüber und lässt es ungefähr 24 Stunden an einem kühlen Orte ruhig stehen. In dieser Zeit senken sich die meisten grösseren suspendirten Substanzen zu Boden und ihnen folgt gewöhnlich ein erheblicher Theil der mit Bewegung begabten Wesen. Eine mit sterilisirter Pipette vom Boden des Glases entnommene Probe enthält daher besonders reichliche Mengen der in dem Wasser befindlichen geformten Theile. Zwei solcher Tropfen werden in hohlen Objectträgern untersucht.

Den Bakterien, welche sich wahrscheinlich in der Zwischenzeit wesentlich vermehrt haben, braucht man besondere Aufmerksam-

eit nicht zu schenken; sie werden besser in den gefärbten Prä-
araten erkannt. Dagegen hat man auf die Anwesenheit von
renothrix, Beggiatoa, ferner von Eiern der Eingeweidewürmer, von
Iuskelfaserstückchen u. s. w. zu achten.

Inzwischen ist das Wasser der am ersten Tage aufgetragenen
ropfen verdunstet. Wenn man Ursache hat, auf die Ausscheidung
on Salzen (siehe S. 416 und Taf. I) zu untersuchen, so werden
ie Deckgläschen mit den angetrockneten Tropfen nach oben
ittelst schwacher und mittelstarker Vergrösserung und enger
lende untersucht. Darauf schreitet man zu ihrer Färbung.

c) Die Untersuchung der gefärbten Präparate.

Die lufttrockenen Deckgläschen werden mit einer Pincette
efasst und mit der bestrichenen Seite nach oben zweimal rasch
inter einander durch die Flamme eines Bunsenbrenners oder
reimal durch die Flamme einer Spirituslampe gezogen. Das jedes-
alige Durchziehen soll ungefähr eine Secunde währen.

Nach R. Koch fixirt man hierdurch die Mikroorganismen,
hne ihre Form wesentlich zu verändern und ohne ihre Färbbar-
eit zu vermindern, während die Albuminate unlöslich werden und
törende Niederschläge nicht mehr bilden können.

Auf das getrocknete und erhitzte Präparat lässt man einen
der mehrere Tropfen der Farbflüssigkeit, am besten Victoriablau,
allen und dort ungefähr fünf Minuten verweilen.

Da in reineren Wässern nur wenige Organismen sich finden,
o muss das Bestreben dahin gehen, diese wenigen Mikroben
öglichst sichtbar zu machen. Zu dem Zwecke empfiehlt sich bei
Wasseruntersuchungen eine von der soeben erwähnten Methode
twas abweichende Färbung. Man giesst einige Cubikcentimeter
er Farblösung, am besten Methylenblaulösung, in ein flaches
chälchen und lässt die Deckgläser mit der bestrichenen Seite nach
nten mehrere Stunden darauf schwimmen. Durch Erwärmen der
ösung auf etwa 60° wird die Intensität der Färbung erhöht,
ezw. die zum Färben erforderliche Zeit abgekürzt.

Hat das Präparat Farbe angenommen, was beim Neigen des
eckgläschens leicht daran zu erkennen ist, dass die Stelle, an
elcher der Wassertropfen eingetrocknet ist, tiefer gefärbt er-
cheint, so spült man den Ueberschuss des Farbstoffes durch einen
chwachen Strahl reinen Wassers vorsichtig fort und legt das
eckgläschen mit der noch feuchten Präparatseite auf den Object-
räger, wobei man das Einschliessen von Luftblasen sorgfältig

vermeidet. Das überschüssige Wasser wird mit Hülfe von Filtrirpapier entfernt und die Rückseite des Gläschens trocken gewischt.

Die Untersuchung geschieht, wie beim hängenden Tropfen zuerst mit schwachem Objectiv, starkem Ocular und mittlerer Blende, dann mit schwachem Ocular, Oelimmersion und unter voller Beleuchtung, also ohne Blende. Sie hat sich auf alle Objecte zu erstrecken; bei den aus dem frischen Wasser erhaltenen gefärbten Präparaten steht indessen die Untersuchung auf Schizomyceten im Vordergrunde.

Bei dem Verdunsten des Wassertropfens lagern sich seine gelösten und suspendirten Bestandtheile vornehmlich in der Randzone ab. Dort finden sich die meisten Mikroorganismen, unter denen einzelne Kokken allerdings nur schwierig mit Sicherheit zu erkennen sind, weil auch der Farbstoff in Gestalt kleiner Kugeln sich ausscheiden kann; dort liegt ferner jene äusserst fein vertheilte Masse, welche man mit dem Namen Detritus bezeichnet, und die nur in wenigen Wässern ganz zu fehlen scheint.

Es kommt vor, dass aus Präparaten, welche nicht sehr sorgfältig angefertigt worden sind, ein Theil der Bakterien bei dem Befeuchten mit Wasser sich loslöst. Dieselben werden dann von dem Wasserstrome durch das Gesichtsfeld geschwemmt. Solche Bewegungen dürfen nicht als selbständige aufgefasst werden.

Soll ein Präparat conservirt werden, so entfernt man zuerst das Oel durch einmaliges Ueberwischen mit dem Finger, bringt einen Tropfen Wasser an den Rand des Deckgläschens, wodurch ein leichtes Abheben ermöglicht wird, hebt ab, tupft das Wasser mit Filtrirpapier fort, lässt vollständig lufttrocken werden und legt das trockene Präparat auf einen Objectträger, auf welchen man vorher ein Tröpfchen Canadabalsam gebracht hat. Je intensiver die Päparate gefärbt sind, um so länger halten sie sich; sie müssen gleichwohl im Dunkeln aufbewahrt werden.

Für die meisten Fälle ist es ausreichend, wenn man bloss am zweiten Tage aus dem Bodensatze des Spitzglases Tropfen in die Kammern von hohlen Objectträgern bringt, sie ungefärbt mikroskopirt und auf pflanzliche und thierische Wesen, mit Ausschluss der Bakterien, sowie pflanzliche und thierische Reste und anorganische Partikel untersucht, denn die Mikroorganismen kommen besser durch die Cultur zur Anschauung.

d) Die Geisselfärbung [nach v. Ermengem[1]) und Bunge[2])].

Die Geisselfärbung ist von Löffler zuerst mit Erfolg ausgeführt, doch ist jene Methode etwas umständlich, wir geben daher zwei spätere aber gute Methoden, wollen indessen hervorheben, dass auch bei diesen einige Uebung zunächst erforderlich ist, um gute Bilder zu erhalten.

Um gute Präparate zu erzielen, sind 10 bis 18 Stunden alte Agarculturen zu verwenden, von welchen nur wenige im reinsten destillirten Wasser gehörig vertheilte Bakterien auf das Deckgläschen zu bringen sind. Da selbst die geringsten Spuren von Schmutz störende Niederschläge verursachen, so müssen die neuen Deckgläschen zu ihrer Reinigung zuerst in einer Lösung von Kaliumbichrom. 60, Acid. sulf. conc. 60, Aq. dest. 1000 gekocht, dann in Wasser gespült und in absoluten Alkohol gelegt werden; darauf werden die Gläschen zur Verdunstung des Alkohols senkrecht unter eine Glocke gestellt. Zettnow[3]) wischt die neuen Deckgläschen mit alkoholfeuchtem Tuche kräftig ab und legt sie dann auf ein Stück Schwarzblech, welches mittelst eines Bunsenbrenners einige Minuten erhitzt wird. Das mit dem Bakterienmaterial beschickte Deckgläschen lässt man lufttrocken werden und zieht es, indem man es mit den Fingern festhält, dreimal durch die Flamme. Hiernach tropft man eine Fixationsflüssigkeit auf, bestehend aus einem Theile 2 proc. Acid. osmicum und zwei Theilen 10- bis 25 proc. acid. tannicum; zu 100 ccm der Gerbsäurelösung setzt v. Ermengem vier bis fünf Tropfen Eisessig. Die Flüssigkeit muss eine halbe Stunde kalt, oder fünf Minuten auf 50 bis 60° erwärmt einwirken.

Nachdem die Präparate sorgfältig in Wasser und dann in Alkohol ausgewaschen sind, taucht man sie einige Secunden in eine Lösung von 0,25- bis 0,5 proc. Arg. nitricum (Sensibilisirungsbad), aus dieser werden sie, ohne vorherige Abspülung, in eine Lösung gebracht von Acid. gallicum 5, Acid. tannicum 3, Natr. aceticum fusum 10, Aq. dest. 350 und dann nach einigen Augenblicken in die Silberlösung zurückgelegt. Sobald diese sich zu schwärzen beginnt, nimmt man die Deckgläschen heraus, trocknet sie und legt sie mittelst Canadabalsam auf den Objectträger. Gut gelungene

---

[1]) Trav. du labor. d'hygiène et de Bactériologie de l'Univ. de Gand. T. I, fasc. 3.

[2]) Fortschritte der Medicin 1894, S. 463, 652, 929.

[3]) Centr. f. Bakt. u. Par. 14, 63.

Präparate zeigen die Bakterien schwarzbraun, die Geisseln tief schwarz gefärbt.

Bunge verwendet drei Theile concentrirter wässeriger Tanninlösung und einen Theil einer wässerigen Verdünnung von Liquor ferri sesquichlorati (1 : 20 Wasser) und setzt zu 10 ccm der Mischung 1 ccm concentrirte wässerige Fuchsinlösung hinzu. Diese Beize muss mehrere Tage oder Wochen an der Luft stehen, bis sie durch Oxydation rothbraun wird; man kann die Oxydation rasch erreichen durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu der frischen Beize, bis die erwähnte rothbraune Färbung auftritt; hierzu ist etwa $\frac{1}{2}$ ccm einer 3 proc. Wasserstoffsuperoxydlösung zu 5 ccm der Beize erforderlich. Das Präparat fertigt man in der Weise an, dass man auf ein Deckgläschen etwas von der zu untersuchenden Cultur (drei Tage alte geben die besten Bilder) in ein Tröpfchen destillirten Wassers giebt, von hier aus inficirt man ein zweites Wassertröpfchen und entnimmt von diesem eine geringe Menge, um sie auf ein, wie vorhin angegeben, gereinigtes Deckgläschen gleichmässig auszustreichen. Das Präparat wird an der Luft getrocknet und unter Vermeidung zu starker Erwärmung einmal durch die Flamme eines Bunsenbrenners gezogen. Darauf wird die mit Wasserstoffsuperoxyd frisch oxydirte Beize durch ein doppeltes Filter auf das Deckgläschen gegeben, dort eine bis mehrere Minuten belassen und sehr sauber unter der Wasserleitung abgespült. Das hiernach getrocknete Präparat wird mit Carbolgentianaviolett gefärbt, abgespült, getrocknet und in Canadabalsam gelegt. Diese Farbflüssigkeit wird hergestellt durch Zusatz von einigen Tropfen concentrirter alkoholischer Gentianaviolettlösung zu einigen Cubikcentimetern einer 5 proc. Carbollösung.

Die biologische Untersuchung.

e) Die Cultur der im Wasser enthaltenen Mikroorganismen und das Zählen derselben.

Um die in einem Wasser enthaltenen Mikroorganismen nach Zahl und Art in die Erscheinung treten zu lassen, ist es nothwendig, sie in einem flüssigen Medium zu vertheilen, welches

1. für die Mikroorganismen ein möglichst angemessener Nährboden ist und

2. kurze Zeit nach der Mischung gelatinirt.

Durch das Gelatiniren werden die einzelnen Mikroorganismen an der Stelle, welche sie gerade innehaben, festgeklebt und können

sich mit anderen gleichzeitig vorhandenen Mikroben nicht mehr mischen. Da die Bakterien sich zugleich in einem guten Nährsubstrat befinden, so vermehren sie sich daselbst, und die neu entwickelten Bakterien lagern sich in dem festweichen Nährboden unmittelbar den älteren an. So entstehen im Verlaufe von wenigen Tagen in dem Nährsubstrate aus den einzelnen Keimen Bakterienanhäufungen, sogenannte Colonien, welche schon dem unbewaffneten Auge sichtbar sind. Die Colonien der verschiedenen Bakterienarten bieten in Gestalt, Farbe, Grösse etc. Verschiedenheiten, die besonders bei der Beobachtung unter dem Mikroskope hervortreten. Um die Cultur bei durchfallendem Lichte untersuchen zu können, muss sowohl sie selbst als auch ihre Umgebung und ihre Unterlage durchsichtig sein. Diesen Anforderungen entspricht am besten die Cultur in Nährgelatine auf Glasplatten oder in Schalen.

Die Anlage dieser „Plattenculturen" geschieht zweckmässig in folgender Weise:

In ein Röhrchen, welches verflüssigte, aber höchstens 37° warme, keimfreie Nährgelatine enthält, lässt man an der Gefässwand entlang 1 ccm des zu prüfenden Wassers fliessen, welches mit sterilisirter, graduirter Pipette dem Aufsammelgefässe entnommen worden ist. Dann verstöpselt man das Reagensröhrchen, dessen Pfropfen man vorsichtig losgedreht und während des Einfüllens der Wasserprobe unter Beobachtung der Seite 664 erläuterten Vorsichtsmaassregeln zwischen den Fingern gehalten hat, und mischt das Wasser mit der Nährgelatine durch langsames Auf- und Abneigen unter Vermeidung von Blasenbildung. Durch sorgfältiges Mischen werden die in dem Wasser enthaltenen einzelnen Mikroorganismen in der Nährgelatine möglichst gleichmässig vertheilt.

In derselben Weise wird einem zweiten Röhrchen $^1/_2$ ccm, einem dritten ein Tropfen Wasser hinzugefügt. Nie präparire man weniger als zwei Röhrchen von demselben Wasser, sowohl der Controle wegen, als auch, um bei Verunglücken des einen Röhrchens an dem zweiten Ersatz zu haben.

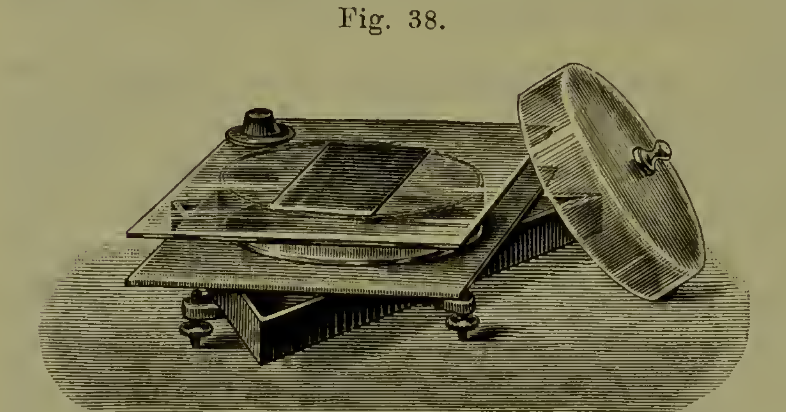
Vermuthet man viele Organismen in dem betreffenden Wasser, worüber man sich durch ein rasch angefertigtes, gefärbtes Trockenpräparat einige Auskunft verschaffen kann, so beschicke man die Röhrchen mit $^1/_5$ ccm, bezw. einem Tropfen Wasser; die Anzahl Tropfen pro Cubikcentimeter der benutzten Pipette ist durch Abzählen zu bestimmen. Man kann auch 1 ccm des zu prüfenden Wassers mit 10 ccm oder mehr keimfreien Wassers mischen, so die Zahl der Keime herabmindern und von der Mischung 1, $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ ccm zur Untersuchung benutzen.

Mehr als 5000 bis 10000 Colonien auf einer Platte lassen sich schlecht zählen; man bestrebe sich daher, nur so viel Wasser zur Untersuchung zu verwenden, dass diese Zahl nicht allzu sehr überschritten wird.

Hat man das zu untersuchende Wasser auf die angegebene Weise mit der Nährgelatine gemischt, so wird die Mischung auf Glasplatten ausgegossen. Behufs Abkühlung der letzteren legt man sie einige Zeit auf eine Glasscheibe, welche eine mit Eis oder kaltem Wasser gefüllte Schale deckt; diese wird auf einem Nivellirständer (Fig. 38) horizontal eingestellt. Um das Auffallen von Keimen aus der Luft zu verhüten, stülpt man über die Versuchsplatten eine Glocke.

Da beim Ausgiessen der Mischung Mikroorganismen, welche an dem Rande des Reagensröhrchens haften, die Cultur verunreinigen können, sterilisirt man den Rand durch Erhitzen über einer Gas- oder Spiritusflamme. Man lässt abkühlen und giesst dann langsam den Inhalt auf die oberste der gekühlten Platten, sie so mit einem sterilen Glasstabe vertheilend, dass sie eine gleichmässige, rechteckige Fläche bildet, deren Rand überall noch ungefähr 1 cm vom Plattenrande entfernt bleibt. Nachdem die Gelatine vollständig erstarrt ist, überträgt man die Platte in die vorher präparirte feuchte Kammer. Die feuchte Kammer hat den Zweck, die Nährgelatine vor Verunreinigung durch Luftkeime und vor dem Austrocknen zu schützen. Das zweite bezw. dritte und vierte Röhrchen werden in gleicher Weise behandelt und die Platten in dieselbe Glocke auf Bänkchen gebracht. Genaues Etiquettiren der Bänkchen und der Kammer ist nothwendig.

Fig. 38.



Glasplatte auf der mit Eis gefüllten Schale eines Nivellirständers.

Die mit den Culturplatten besetzte Glocke stellt man in einen circa 20 bis 22° C. warmen Raum und belässt sie dort während mindestens dreier Tage[1]). In dieser Zeit haben sich die meisten

[1]) Ein Nachsehen der Platten, womöglich ohne den Deckel zu lüften, ist schon am zweiten Tage erforderlich, um sich über die ungefähre Zahl und Art

der in der Nährgelatine wachsenden Keime zu Colonien ausgebildet, welche mit blossem Auge oder der Lupe erkennbar sind. Je länger man mit dem Zählen warten kann, desto genauere Resultate erhält man.

Sind gar keine oder nur wenige verflüssigende Colonien vorhanden, so zähle man nicht vor dem fünften oder sechsten Tage; des Oefteren macht jedoch die rasch fortschreitende Verflüssigung der Nährgelatine das Zählen am dritten und in Ausnahmefällen (s. die Anmerkung) schon am zweiten Tage erforderlich. Um der zu starken Ausbreitung der verflüssigenden Colonien in etwas entgegenzutreten, tupft man die verflüssigte Gelatine mit Filtrirpapier fort und bepinselt den Rand der verflüssigten Stelle mit einer starken Lösung von Kaliumpermanganat. Die Schimmelwucherungen betupft man, so lange sie klein sind, mit Sublimat-Collodium. Durch vorsichtige Anwendung dieser Mittel gelingt es oft, eine Platte noch zu erhalten, welche sonst in kurzer Zeit unbrauchbar geworden wäre. Nach verschieden langen Zeiten gezählte Platten sollen ohne Angabe des Zeitunterschiedes nicht mit einander verglichen werden.

Zum Zwecke des Zählens legt man die Gelatineplatte auf einen matten, schwarzen Untergrund und überdeckt sie in einem gewissen Abstande mit einer in Quadratcentimeter getheilten Glasplatte.

Nun zählt man mit Benutzung einer gewöhnlichen Lupe die entwickelten Colonien, wobei kleine, glänzende, sehr langsam wachsende und auf Wasserplatten häufig vorhandene Colonien nicht zu übersehen sind. Ist die Colonienzahl sehr gross, so zählt man nur wenige Quadratcentimeter der Platte und berechnet aus dem Durchschnitt die Gesammtsumme für die ganze Platte. Bei stark bewachsenen Platten wendet man Zählplatten an, auf welchen einzelne Quadratcentimeter noch in Unterabtheilungen getheilt sind, oder man zählt nach Neisser unter dem Mikroskop mindestens dreissig Gesichtsfelder und findet dann die Gesammtzahl der Colonien durch Rechnung. Die Grösse des Gesichtsfeldes muss bekannt sein; bei Zeiss Objectiv *AA*, Ocular 2 und gewöhnlicher Tubuslänge beträgt sie 4,1548, bei Zeiss Apochromat 16 mm, Ocular IV 3,1416, bei Leitz Ocular 1, Objectiv III 4,1516, bei Seibert Ocular 1, Objectiv II 2,167, bei Winkler Ocular 1, Objectiv II 6,1575 Quadratmillimeter[1]).

der verflüssigenden Colonien und über etwaige Schimmelbildung zu orientiren, damit nicht die Platten durch diese Organismen vorzeitig zerstört werden. Droht Gefahr, so sind die Platten sofort weiter zu verarbeiten.

[1]) Zeitschr. f. Hygiene u. Inf. 20, 119.

Die Summe der Keime wird stets für einen Cubikcentimete Wasser angegeben. Wenn es darauf ankommt, ganz genaue Zahlen zu erhalten, so muss auch derjenige Theil der Gelatine berück sichtigt werden, welcher im Reagensrohre zurückbleibt. Zu den Zwecke werden die ausgegossenen Röhrchen mit Watte ge schlossen, etiquettirt neben der Glocke aufgehoben und später au darin gewachsene Colonien untersucht, deren Zahl der Colonienzah der Platten hinzugefügt wird.

Schon früher haben wir darauf aufmerksam gemacht, das bei der Anfertigung der Platten unter Umständen Keime aus de Luft als Verunreinigungen auf dieselben gelangen können; be ruhigem, vorsichtigem Arbeiten braucht man für di Platte höchstens sechs additionelle Keime zu rechnen

Für Wasseruntersuchungen eignet sich in vielen Fällen ei von E. von Esmarch angegebenes Verfahren[1]). Esmarch füll 1 ccm bezw. $^1/_2$ ccm und einen Tropfen des zu untersuchende Wassers in ein Reagensröhrchen mit verflüssigter Nährgelatine verschliesst es mit dem Wattepfropfen und zieht über diesen ein Gummikappe. Das auf diese Weise vor dem Eindringen vo Flüssigkeit geschützte Gläschen wird, nachdem vorher Wasser un Gelatine gemischt worden sind, in einer Schüssel mit Eiswasse so lange gedreht, bis die Gelatine in dünner, gleichmässiger Schich an der Glaswandung erstarrt ist. Man achte darauf, dass nich die Gelatine mit dem Pfropfen in Berührung komme. Auch nehm man, wenn die Gelatine fest geworden ist, um den Gasaustausc nicht zu behindern, was ein verzögertes Wachsthum zur Folg haben kann, die Gummikappe ab. Die eingesäeten Keime wachse wie gewöhnlich zu Colonien aus und werden gezählt. Das Zähle lässt sich bequem bewerkstelligen, wenn man die Oberfläche de Röhrchens mittelst Farbstrichen in einzelne Felder theilt, ode wenn man den ebenfalls von Esmarch angegebenen, von Rohr beck in Berlin gefertigten, mit Lupe versehenen Zählappara benutzt.

Wenn die Röhrchen nicht unter 22° C. gehalten werden kön nen, z. B. in der heissen Zeit, oder wenn das Auftreten grosse Mengen verflüssigender Colonien in Frage kommt, benutzt ma statt der Nährgelatine besser die Nähragargallerte, setzt aber, un das lästige Abscheiden von Wasser so viel als möglich zu ver hüten, 2 Proc. Gelatine hinzu. Sofern Nährgelatine verwende wird, räth Esmarch an, den Zusatz von Gelatine zu erhöhen.

---

[1]) Zeitschrift f. Hygiene 1, 293.

Noch ein anderes Verfahren muss erwähnt werden. Petri benutzt statt der mit Eis gefüllten Glasglocke, des Nivellirständers, der Glasplatten und der feuchten Kammer flache, 1 bis 1,5 cm hohe, gläserne Doppelschalen von 10 bis 15,0 cm Durchmesser. In diese auf gewöhnliche Weise sterilisirten Glasschalen wird 1 ccm bezw. 0,5 ccm bezw. ein Tropfen des zu untersuchenden Wassers hineingegeben, mit der verflüssigten Nährgelatine vorsichtig überschüttet und gemischt. Die Mischung erstarrt rasch in gleichmässiger, wenige Millimeter dicker Schicht, welche nur sehr langsam eintrocknet. Noch länger hält sich die Gelatine feucht, wenn man mehrere derartige Schalen unter eine Glasglocke bringt, die mit Wasser benetztes Filtrirpapier enthält. Um die gewachsenen Colonien zu zählen, stellt man die Schale auf eine gewöhnliche Zählplatte, welche auf einen schwarzen Untergrund gelegt ist. Bei der geringen Höhe des Schalenrandes lässt sich die Unterschale mit der darin enthaltenen Gelatine bequem unter das Mikroskop bringen und dort genau so wie eine Platte untersuchen. Es liegt auf der Hand, dass das angegebene Verfahren in vielen Fällen geeignet ist, die etwas umständliche Plattenmethode in vorzüglicher Weise zu ersetzen.

Ebenso praktisch als diese Schalen sind die von Soyka angegebenen. Sie sind den Petri'schen Schalen ähnlich, aber viel flacher und haben nicht senkrechte, sondern im stumpfen Winkel abstehende Ränder. Die Schalen eignen sich vorzüglich zur Anfertigung der Platten, d. h. Schalenculturen an Ort und Stelle. Král empfiehlt, sie in ein entsprechend geformtes Blechgefäss zu stellen behufs leichteren Transportes. Wir schieben dieselben, wie erwähnt, in Papierdüten.

Das Esmarch'sche Rollröhrchenverfahren ist vor Allem dann am Platze, wenn es darauf ankommt, möglichst genau eine geringere Zahl von Mikroorganismen in einem Wasser festzustellen — so z. B. wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob ein Wasser keimfrei ist oder nicht. — Dahingegen ist die Platten- und Schalenmethode besser, wenn es darauf ankommt, Artbestimmungen vorzunehmen — z. B. bei der Untersuchung auf Typhus und Cholera.

f) Die Untersuchung der Platten.

Nach Feststellung der Zahl der Colonien erübrigt es, die Art derselben zu studiren, hauptsächlich so weit die pathogenen und verdächtigen Bakterien in Frage kommen. Zu dem Zwecke bringt man die Platte auf den Objecttisch des Mikroskopes, welches mit

starkem Ocular, schwachem Objectiv und enger Blende ausgestattet ist. Bei dieser — 80- bis 120 fachen — Vergrösserung betrachtet man die einzelnen Colonien. Es wird zunächst der Rand beobachtet, ob er in gleichmässiger oder ungleichmässiger Krümmung verläuft, ob davon strahlenförmige oder gewundene Fortsätze ausgehen, ob er sich wallartig, oder in dünner, membranartiger Form vorschiebt; ferner sind zu berücksichtigen: die Grösse, die Farbe, die Lichtbrechung, die Körnung, der Bau der Colonien, ob sie als mehr oder minder kugelige oder bröckelige Massen in oder auf der Gelatine liegen, ob sie ganz flach oder terrassenförmig sind u. s. w. Wenn die Gelatine durch die Mikroorganismen verflüssigt worden ist, so hat man festzustellen, welcher Art die Verflüssigung ist, ob sich dabei ein Geruch entwickelt, ob Bewegung in der Colonie ist u. s. f.

Es kann nicht genug empfohlen werden, die Colonien genau zu studiren, denn sie bieten so viele charakteristische Eigenthümlichkeiten, dass man daraus in sehr vielen Fällen die Art der Organismen besser erkennen kann, als aus den gefärbten Präparaten.

Bei der Revision der Platten hat man selbstverständlich in erster Linie sein Augenmerk darauf zu richten, etwaige pathogene Mikroorganismen herauszufinden; von allen irgendwie verdächtigen Colonien sind Proben zu entnehmen und weiter zu bearbeiten.

Für andere Zwecke sind auch die übrigen Organismenhaufen in Betracht zu ziehen. Ihre Mannigfaltigkeit ist meistens geringer, als man der Colonienzahl nach erwarten sollte.

Früher glaubte man, dass die die Gelatine verflüssigenden Bakterien Fäulnisserreger seien. Diese Annahme hat sich jedoch als unbegründet erwiesen, und hat man die Trennung in „verflüssigende“ und „nicht verflüssigende“ Colonien als eine unnöthige Complication fallen lassen.

g) Die Entnahme der Bakterien aus einer einzelnen Colonie.

Die Entnahme geschieht stets unter Controle des Mikroskopes bei 80- bis 120 facher Vergrösserung.

Man biegt eine feine Platinnadel ungefähr 1 mm von ihrem Ende in einen Winkel von etwa 120°, sterilisirt sie durch Erhitzen und lässt sie erkalten. Die Colonie, von welcher abgeimpft werden soll, wird in die Mitte des Gesichtsfeldes geschoben, die rechte Hand fest aufgestützt und die Spitze der Nadel unter die Mitte des Objectivs gebracht. Nun blickt man durch das Ocular. Sobald die Nadel, wenn auch undeutlich, sichtbar ist, wird sie

gesenkt, vor- oder zurückgeschoben, bis die Spitze derselben deutlich erkennbar dicht über der Colonie schwebt. Dann taucht man die Spitze in die Colonie und hebt sie langsam senkrecht wieder heraus. Bei grossen Colonien, besonders bei verflüssigenden, berührt man mit der Nadel nicht die Mitte, sondern nur eine Stelle des Randes, um möglichst sicher zu sein, jede Verunreinigung der entnommenen Probe auszuschliessen. Hat die Nadel ausser dem zu prüfenden Bakterienhaufen noch eine andere Colonie oder überhaupt irgend einen fremden Gegenstand berührt, so ist sie zu sterilisiren und der Versuch zu wiederholen.

Zu einer solchen Probeentnahme bedarf man zwar einiger Uebung, doch ist die soeben erläuterte Manipulation nicht zu umgehen, wenn eine reine Abimpfung gesichert sein soll.

h) Die weitere Behandlung der entnommenen Keime.

1. Die Anfertigung von gefärbten und nicht gefärbten Präparaten.

Im Allgemeinen empfiehlt es sich, zuerst von den an der Impfnadel haften gebliebenen Bakterien ein Deckglaspräparat zu machen. Zu dem Zwecke bringt man ein sehr kleines Tröpfchen Wasser auf ein Deckgläschen und streicht die Nadel darin ab, verreibt, lässt lufttrocken werden, erhitzt, lässt einige Tropfen Farbflüssigkeit wenige Secunden bis mehrere Minuten einwirken, spült ab, bringt das Präparat mit einem kleinen Tropfen Wasser auf den Objectträger und mikroskopirt. Wir erinnern nochmals daran, dass gefärbte Präparate mit schwachem Ocular, Oelimmersionssystem und unter voller Beleuchtung, also mit Anwendung des Abbe'schen Beleuchtungsapparates, untersucht werden müssen.

Es ist anzurathen, mit verschiedenen Lösungen zu färben, um die grössere oder geringere Affinität des Mikroorganismus zu dem einen oder anderen Farbstoff herauszufinden.

Zur Differentialdiagnose eignet sich in manchen Fällen recht gut die von Gram angegebene Methode. Man lässt das Deckgläschen nach der gewöhnlichen Vorbehandlung eine bis drei Minuten auf der Anilingentianaviolettlösung (s. Seite 657) schwimmen, bringt es alsdann für einige Secunden in Jodjodkaliumlösung und schliesslich bis gerade zur Entfärbung in absoluten Alkohol. Einige Bakterien behalten die Farbe bei dieser Behandlung, andere nicht. So verlieren z. B. die Typhus- und Cholerabacillen den Farbstoff. Bacillen also, welche in der Colonie und in den auf gewöhnliche Weise gefärbten Präparaten den Typhuserregern

gleichen, sind sicher keine Typhusbacillen, wenn sie sich nach der Gram'schen Methode gut färben. Die Methode will geübt sein; als Versuchsobjecte sind junge Milzbrandbacillen zu empfehlen.

Mit einer anderen Probe der zu prüfenden Colonie wird ein hohl geschliffener Objectträger beschickt. Man bringt ein linsengrosses Tröpfchen sterilisirter Bouillon mit einer grossen Platinöse auf das Deckgläschen und impft dasselbe mit einer Spur der betreffenden Colonie; dann umgiebt man den Hohlschliff des Objectträgers mit einer Schicht Vaselin und legt auf diese das Deckgläschen, so zwar, dass in dem dadurch hergestellten abgeschlossenen Hohlraum der Tropfen frei hängt, ohne den Rand oder den Boden des Hohlschliffes zu berühren. Der Vaselinverschluss der Zelle muss absolut luftdicht sein, damit das Verdunsten des geimpften Bouillontröpfchens verhindert werde. Den Objectträger bringt man in einen Raum, dessen Temperatur ungefähr 22° beträgt und beobachtet nach einiger Zeit die Entwickelung der Bakterien, ihre Form, Bewegung, Lagerung u. s. f. Die Untersuchung findet statt unter Anwendung eines schwachen Oculars, der Oelimmersion, und unter Einschaltung einer mittelweiten Blende.

Von den Colonien, welche man für pathogen hält, muss man ausserdem die in den Tabellen Seite 717 angegebenen Culturen anlegen. Ferner empfiehlt es sich, anfänglich alle im Wasser vorkommenden Arten von Mikroorganismen so zu behandeln, theils um die nothwendige Uebung zu erlangen, theils um die gewöhnlich auftretenden Bakterien und ihre Eigenschaften kennen zu lernen; hierdurch wird das Auffinden und Erkennen der pathogenen Bakterien wesentlich erleichtert.

2. Die Stichcultur.

Der Pfropfen eines feste Nährgelatine oder Nähragar enthaltenden Röhrchens wird losgedreht, herausgezogen und zwischen Zeige- und Mittelfinger der linken Hand gefasst, so dass der vorher im Röhrchen befindliche Theil frei über die Rückenfläche der Finger hervorragt.

Das Röhrchen selbst wird so zwischen Daumen und Zeigefinger gehalten, dass die Mündung nach unten und zur Hohlhand, das mit Gelatine gefüllte Ende nach oben und zur Handrückenseite gewendet ist. Durch diese Stellung wird verhütet, dass Keime aus der Luft auf die Gelatine fallen. Sodann entnimmt man mit sterilisirter Platinnadel unter dem Mikroskop eine Probe der betreffenden Colonie, sticht die Nadel ungefähr 3 cm tief in die Gelatine ein, zieht sie, ohne den Stichcanal zu erweitern, heraus,

schliesst das Röhrchen, etiquettirt und stellt es bei Seite. Ein zweites Röhrchen wird in derselben Weise beschickt.

Will man auf der Platte gefundene Bakterien weiter züchten, so geschieht das gewöhnlich in Form der Sticheulturen. Alle vier bis sechs Wochen ist, um die Cultur fortzuführen, die Uebertragung einer Spur von der alten Stichcultur in ein neues Röhrchen erforderlich, man hat die Cultur „umzustechen“.

Alle Culturen müssen dunkel aufgehoben werden.

3. Die Plattencultur in Nährgelatine.

Man verflüssigt die Nährgelatine, welche in einem Reagensröhrchen enthalten ist, bei höchstens 37°, dreht den Pfropfen los, entfernt ihn und nimmt ihn, wie unter 2 beschrieben, zwischen Zeige- und Mittelfinger; das Röhrchen wird in diesem Falle so zwischen linken Daumen und Zeigefinger gefasst, dass die Oeffnung zur Hohlhandseite und etwas nach oben, das untere Ende aber zum Handrücken und etwas nach unten gerichtet ist. Dann entnimmt man mit dem Platindraht eine Probe aus der verdächtigen oder fraglichen Colonie der ursprünglichen Platte oder aus der Stichcultur etc. und impft, indem man die Nadel in der Gelatine an der Wand des Gläschens abreibt. Nachdem man letzteres durch den Wattepfropfen wieder geschlossen hat, werden durch langsames Senken und Heben die Bakterien in der Gelatine vertheilt. Da in das Röhrchen unter Umständen Hunderttausende von Keimen übertragen werden, können auf der Platte so viele Colonien entstehen, dass sie sich im Wachsthum behindern und daher ihre charakteristischen Eigenschaften nicht voll entwickeln.

Hierdurch würde die Erkennung der Artmerkmale in Frage gestellt werden.

Um das zu verhüten, inficirt man von dem ersten Röhrchen ein zweites in folgender Weise:

Man dreht den Pfropfen des bereits inficirten und des zu impfenden Gläschens los, nimmt das inficirte Röhrchen zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand, so dass die Oeffnung zur Hohlhand und etwas nach oben, das geschlossene Ende zum Handrücken und etwas nach unten sieht, legt zwischen dieselben Finger und neben das erwähnte Reagensröhrchen das zu impfende Röhrchen, entfernt zuerst den Pfropfen des letzteren und fasst ihn mit Zeige- und Mittelfinger der linken Hand, entfernt darauf den Pfropfen des geimpften Gläschens, bringt diesen zwischen den vierten und fünften Finger und überträgt mit der sterilisirten

Platinöse einige minimale Tröpfchen aus dem ersten in das zweite Röhrchen, die Oese jedesmal in der Gelatine an der Wand abreibend.

Die Gläschen werden mit den entsprechenden Pfropfen geschlossen, und durch Heben und Senken die weniger zahlreichen Keime des zweiten Röhrchens in der Nährgelatine vertheilt.

Man thut immer gut, von dem zweiten Röhrchen noch ein drittes in derselben Weise zu impfen, da auch in dem zweiten Röhrchen noch zu viel Keime enthalten sein können.

Giesst man darauf die Gelatine der drei Röhrchen auf Platten aus, so werden sich auf einer derselben die Colonien in passender Vertheilung finden. Von einer gut entwickelten Colonie wird dann ein Deckgläschenpräparat gefertigt und nachgesehen, ob nur eine, und zwar die gewünschte Bakterienart vorhanden ist. Im zutreffenden Falle entnimmt man derselben Colonie eine zweite Probe zu einer Stichcultur und darf nunmehr erwarten, in dieser eine Reincultur des betreffenden Organismus zu haben. Zeigen sich die Colonien nicht charakteristisch, oder ergiebt das Deckgläschenpräparat die Anwesenheit verschiedener Bakterien, so muss das Plattenverfahren so lange wiederholt werden, bis die verschiedenen Organismen getrennt, also rein gezüchtet sind.

Selbstverständlich kann man auch hier statt der Platten Schalen oder Rollröhrchen verwenden.

4. Die Plattencultur in Agar-Gallerte.

Man fertigt dieselben genau in derselben Weise an wie die Gelatinecultur, benutzt indessen mit Vortheil flache Schalen anstatt der Platten.

Die Agarculturen legt man hauptsächlich an, um bei Brutwärme zu züchten, wo gemeiniglich ein viel rascheres Wachsthum stattfindet als bei Zimmertemperatur.

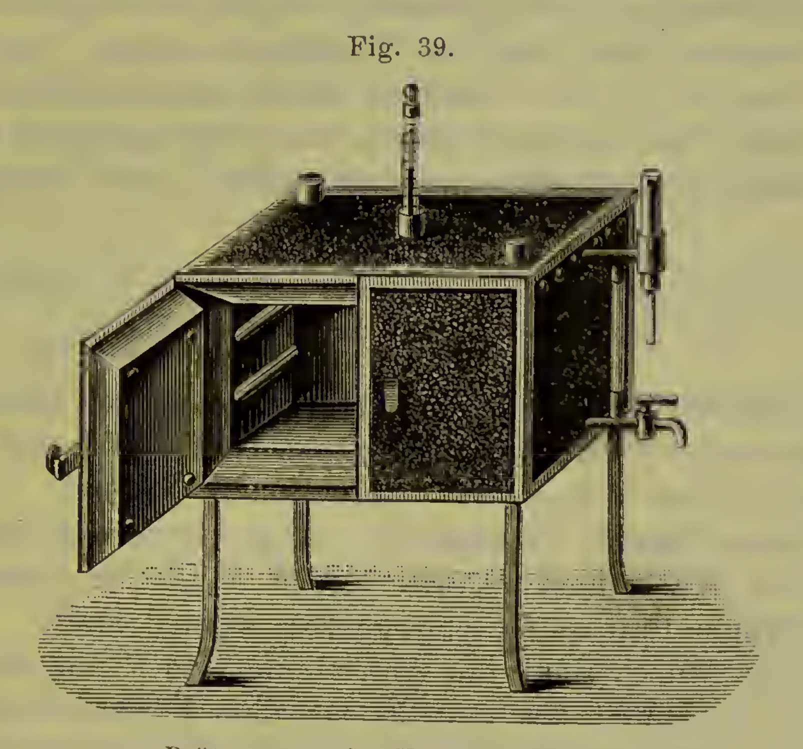
Man bringt dieselben daher in den in Fig. 39 abgebildeten Thermostaten, d. h. einen Blechkasten mit Doppelwandungen, zwischen welchen sich Wasser befindet, dessen Temperatur mittelst eines Thermoregulators constant auf 37^0 gehalten wird.

Das Agar scheidet, wenn es auf Platten oder in Schalen ausgegossen ist, Wasser aus, wodurch die oberflächlich liegenden Bakterien fortgeschwemmt, die Colonien vermengt werden können. Um das zu verhindern, thut man gut, die Agarschalen einige Stunden ungedeckt in dem Brütapparate, welcher allerdings staubfrei sein muss, stehen zu lassen, damit das Wasser rasch verdunstet

(Schiller). Andererseits trocknet das Agar in den geimpften Schalen im Brütapparate leicht aus, wenn sie länger als 24 Stunden darin stehen. Um diesen Uebelstand zu beschränken, stellt man die Schalen so in den Apparat, dass die Oberschale nach unten, die Unterschale nach oben kommt, bei welcher Anordnung dann die Agarschicht unter der Decke hängt.

Um die in der Tiefe des Agars befindlichen kleinen Colonien zugängig zu machen, sticht man mit der feinsten Platinnadel die Colonie unter Führung des Mikroskops an und zerspaltet sie sowie die überlagernde Gallertschicht. In den Spalt dringen die im

Fig. 39.



Brütapparat oder Vegetationskasten.

Agar eingeschlossene Flüssigkeit und die Bakterien der aufgeschlitzten Colonie hinein und werden von dort mit der feinsten Platindrahtöse entnommen.

Wie die Agarcultur bei Verdacht auf Cholera anzulegen ist, wolle man im nächsten Capitel nachsehen.

5. Die Cultur auf schrägem Agar und auf Blutserum.

Es empfiehlt sich, dazu möglichst reines Aussaatmaterial zu verwenden. Das Röhrchen mit schräg erstarrtem Nähragar oder Blutserum wird geöffnet und mit der Oeffnung zur Hohlhand, mit dem Boden zur Handrückenseite hin so zwischen Daumen und Zeigefinger gehalten, dass man von oben her auf die Fläche des

Nährmaterials sieht und das Condenswasser nicht über die Fläche läuft. Dann wird die mit der Cultur armirte Oese über die Mitte der geraden Fläche geführt, ohne sie indessen in das Condenswasser einzutauchen. Das so aufgebrachte Material wird von der Mitte aus nach rechts und links verstrichen.

Die Röhrchen kommen in den Brütapparat.

Soll von einer auf schräg erstarrtem Agar oder Blutserum gewachsenen Cultur etwas entnommen werden, so bietet der Rand der Cultur, weil dort die jüngsten und kräftigsten Bacillen liegen, die Entnahmestelle.

Zur Trennung verschiedenartiger Spaltpilze eignet sich das schräg erstarrte Agar und das Blutserum weniger gut als die Plattencultur, da man die einzelnen Keime durch das Verstreichen nicht so sicher aus einander bringen kann, als durch das Schütteln in der flüssig gemachten Nährgelatine oder in dem Nähragar.

6. Die Cultur in Peptonwasser, Bouillon, Lösung von Mineralverbindungen und in Milch.

Das Röhrchen wird in der Weise, wie bei der Beschreibung der Plattencultur (Seite 693) angegeben ist, gefasst und geimpft, um darauf in den Brütapparat übertragen zu werden.

Bei den klaren Flüssigkeiten zeigt Häutchenbildung oder Trübwerden Wachsthum an, was jedoch durch die Untersuchung eines gefärbten Präparates sichergestellt werden muss.

Bei der Milch giebt die Anfertigung eines mikroskopischen Präparates Auskunft; das Fett ist vor dem Färben durch Aether zu entfernen; sehr störend sind die nicht ganz fern zu haltenden Caseïngerinnungen; man färbt am besten mit Victoriablau. Bakterien, welche grössere Mengen Säure bilden, bringen die Milch, wenn auch öfter Tage darüber vergehen, zur Gerinnung (Bakt. coli im Gegensatz zum Typhus).

Ob die eingesäeten Mikroben rein geblieben sind, oder wie gross die Entwickelung ist, wird nach kräftigem Umschütteln durch Anlegung von Plattenculturen erwiesen.

7. Die Cultur auf Kartoffeln.

Die Zubereitung der Kartoffeln ist Seite 663 beschrieben. Zum Impfen umfasst man mit den in Sublimatlösung gewaschenen Fingern der linken Hand die eine Kartoffelhälfte — die Glocke wird vorher mit der rechten Hand abgenommen —, bringt mit der

Platinnadel das Impfmaterial auf die Mitte der Schnittfläche und verstreicht es mit einem sterilisirten und wieder abgekühlten kleinen Messer, so dass eine Randzone von 1 cm Breite frei bleibt.

Um Kartoffelculturen frei von Verunreinigungen zu halten, ist einige Uebung und grosse Sorgfalt nöthig; man merke sich, dass die rechte Hand die Arbeitshand ist, während die linke, immer sorgfältig mit 1 pro Mille Sublimatlösung befeuchtet, nur zum Anfassen der Kartoffel benutzt werden darf. Jedes Durchschneiden einer Kartoffel erfordert ein unmittelbar vorher sterilisirtes Küchenmesser, jede Impfung einer Kartoffelhälfte ein ebenfalls frisch sterilisirtes, abgekühltes kleines Messer. Die durchschnittenen Kartoffeln sind, um das Auffallen von Keimen aus der Luft zu verhüten, möglichst zugedeckt zu halten.

Die Impfung der kleinen Schälchen mit Kartoffeln geschieht in analoger Weise. Die Impfung der in Röhrchen eingeschlossenen Kartoffeln ist wie die des Blutserums zu handhaben.

Das Wachsthum der Culturen auf den Kartoffeln wird meistens beschleunigt, wenn man die Glocke mit den geimpften Kartoffeln in den Brütapparat (Fig. 39) bringt.

Die Cultur auf Kartoffeln findet bei der Untersuchung auf Typhus und event. auf Cholera Verwendung.

8. Die Anstellung der Cultur in Fleischwasser in U-Röhren.

Sie dient zur Typhusbestimmung. Sofern Pasteur'sche Gährkölbchen nicht zur Verfügung stehen, wird ein etwa 40 cm langes, 8 mm weites Glasrohr an dem einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte zu einem Winkel von 45° gebogen, dann wird der geschlossene Schenkel vollständig, der offene etwa 10 cm hoch mit Fleischwasser (siehe Seite 656) gefüllt und das Rohr so in den Dampfapparat gelegt, dass das offene Ende des Rohres den höchsten Punkt einnimmt. In dieser Lage wird $1/2$ bis $3/4$ Stunden sterilisirt. Nach der Abkühlung wird von der zu untersuchenden Colonie oder Cultur eine geringe Menge in keimfreiem Fleischwasser aufgeschwemmt und mittelst sterilisirten, engen Glasrohres in den geschlossenen Schenkel des U-Rohres übertragen, worauf die Ueberführung in den Brütapparat erfolgt.

Während die Typhusbacillen kein Gas bilden, entwickeln die Darmbakterien Gas, oft allerdings in so geringen Mengen, dass einige Tage vergehen, ehe sich eine Blase in der Kuppe des geschlossenen Schenkels angesammelt hat.

9. Das Ueberschütten der Culturen

dient gleichfalls zur Feststellung der Typhusbacillen.

In Traubenzuckergallerte entwickelt der Typhusbacillus kein Gas, wohl aber thun das die Colibacillen.

Man verflüssigt Traubenzuckeragar, lässt bis auf 40° abkühlen, giebt von der verdächtigen Cultur hinein, schüttelt vorsichtig um und lässt erstarren. Auf das erstarrte Agar wird dann der Inhalt eines zweiten Röhrchens gegossen. Das Röhrchen mit dem erstarrten Agargehalt wird dem Brütapparat übergeben. Das gebildete Gas zerklüftet den Agar.

10. Das Impfen der Kölbchen mit Fleisch

geschieht in der Weise, dass mit einer Platinnadel oder einer Oese etwas von der fraglichen Cultur genommen und durch Tupfen auf verschiedene Stellen des Fleischbreies übertragen wird. Die geimpften Kölbchen kommen in den Brütapparat. Entwickelt sich übler Geruch, so ist durch die Plattencultur die Reinheit der Einsaat und damit der Beweis zu erbringen, dass wirklich die eingeimpfte Bakterienart die Zersetzung bewirkt hat.

11. Die Indol- und die Nitrosoindol-Reaction.

Die Cholerabacillen bilden in Peptonkochsalzwasser (S. 661) bei Brutwärme schon in 6 bis 10 Stunden sowohl Indol als auch aus den Spuren vorhandener Nitrate salpetrige Säure.

Durch Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), welche ganz frei von salpetriger Säure sein muss, zu etwa 10 ccm der Cultur entsteht die Reaction, welche sich in einer Rosafärbung ausspricht.

Der Typhusbacillus bildet weder Indol noch salpetrige Säure. Die Darmbakterien indessen erzeugen Indol. Setzt man zu 10 ccm Cultur einer fraglichen Colonie in Peptonkochsalzwasser, welche mindestens 48 Stunden im Brütapparat gestanden hat, 1 ccm einer Lösung von 0,02 Proc. Kaliumnitrit und fügt darauf 1 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu, so spricht das Auftreten der Rosafärbung gegen Typhus und für Bakt. coli.

12. Cultur auf Lackmusmolke.

Zum Gebrauch werden ungefähr 50 ccm Molke mit einer entsprechenden Menge (s. S. 666) Lackmuslösung zusammengeschüttet und hiervon je 10 ccm in Reagircylinder gegeben, sterilisirt und

mit einer echten Typhus-, echten Bakt. coli- und der fraglichen Cultur geimpft und darauf dem Brütapparat übergeben.

Nach 24 Stunden lässt die Typhuscultur einen Stich ins Röthliche, die Colicultur bereits deutliche Rothfärbung erkennen. Nach zehn Tagen Bebrütung wird mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (4 g NaHO in 1 Liter H_2O) titrirt bis zur Neutralität. Die verbrauchten Zehntel Cubikcentimeter Titrirflüssigkeit geben den Gehalt an Säure in Procenten an, sind also zur Neutralisation von 10 ccm Nährmolke 0,2 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge verwendet, so entspricht das 2 Proc. $^1/_{10}$ Normalsäure.

13. Das Thierexperiment.

In der Regel genügen die bei den bisher erläuterten Verfahren hervortretenden Eigenschaften, um die Mikroorganismen zu charakterisiren und zu erkennen, so dass man bei Wasseruntersuchungen nur selten auf das Thierexperiment zurückzugreifen hat. Wir beschränken uns darauf, zwei Methoden der Impfung anzugeben, von welchen die erstere bei Choleraverdacht Verwendung finden kann.

1. Die Injection. Man vollzieht sie zweckmässig vermittelst einer Koch'schen oder Pravaz'schen Spritze. Die Sterilisirung derselben ist bereits Seite 655 erwähnt. Der Stempel der Pravaz'schen Spritze wird nach Löffler's Vorschlag am besten aus Asbestwolle gefertigt, welche durch Erhitzen nicht leidet. Undicht gewordene Stempel sind durch Ansaugen von sterilisirtem Wasser zum Aufquellen zu bringen.

Das Impfmaterial wird in einem sterilisirten Uhrschälchen mit sterilisirtem Wasser oder Bouillon verrieben, in die Spritze eingesogen, die Impfstelle der Haare entledigt und mit Sublimatlösung abgewaschen. Nachdem die Canüle bis zu der gewünschten Tiefe vorgestossen ist, spritzt man die Flüssigkeit langsam ein. Auf diese Weise kann man unter die Haut, in die Muskeln, in die Brusthöhle, in die Bauchhöhle, in eine Vene, in ein Gelenk hinein die Injection machen.

Für die Choleradiagnose wird die Injection in folgender Weise ausgeführt: Von einer etwa 18 Stunden alten Choleracultur bezw. einer Cultur, welche man für Cholera hält, wird mit einer Platinöse etwa $1^1/_2$ bis 2 mg entnommen, in 1 ccm Bouillon verrieben und einem Meerschweinchen, wie nachstehend bebeschrieben, in die Bauchhöhle injicirt. In der linken Unterbauchgegend werden die Haare entfernt, die Haut wird mit

Sublimat abgewaschen, dann wird die Nadel der Spritze ungefähr einen Querfingerbreit über der Schenkelfalte zuerst durch die Haut und dann durch die Muskulatur gestochen, welche dem Einstich erheblich weniger Widerstand entgegensetzt als die Haut. Wenn die Nadel ungefähr 1 cm tief eingestochen ist, wird durch leichtes Hin- und Herbewegen des oberen Theiles geprobt, ob die Spitze frei ist. Darauf wird die gefüllte Spritze aufgesetzt und nun erfolgt die Injection. Vorher wird das Gewicht und die Temperatur des Thieres bestimmt, letztere durch Messung im After. Einige Stunden nach der Einspritzung wird das Thier auffällig ruhig, fühlt sich schlaff an; schon jetzt macht sich starke Muskelschwäche bemerkbar, die Körperwärme beginnt zu sinken. Das Thier liegt auf der Seite oder platt auf dem Bauche, unfähig, sich wieder aufzurichten; die Hinterextremitäten sind wie gelähmt, von Zeit zu Zeit durchlaufen fibrilläre Zuckungen den Körper. Das Thier fühlt sich kalt an, und mit einer Temperaturerniedrigung bis weit unter 30° C. stirbt es im Laufe von ungefähr 24 Stunden. Der Befund bei der Obduction ist gering. Das Bauchfell und die Därme sind etwas geröthet, in der Bauchhöhle findet sich eine geringe Menge gelblicher bis röthlicher Flüssigkeit, die oft die Cholerabacillen in grosser, oft aber auch in nur geringer Zahl enthält. Die Leber, Milz sind schlaff, die Lungen und das Herz mit Blut erfüllt.

Zu diesen Versuchen sind nur Meerschweinchen verwendbar.

Die Leichen der Thiere sind zu verbrennen.

2. Die subcutane Impfung. Um diese Art der Infection auszuführen, werden die Haare an der zu impfenden Stelle kurz abgeschnitten, die Haut wird mit Sublimatlösung gewaschen und vermittelst sterilisirter Watte abgetrocknet. Alsdann fasst man mit sterilisirter Pincette eine Hautfalte und durchschneidet dieselbe mittelst keimfrei gemachter Scheere. In die so entstandene Wunde schiebt man eine vorher geglühte und wieder abgekühlte starke Platinnadel oder Platinöse ein und bildet durch Trennung des Unterhautgewebes eine Tasche, in welche mit der Platinöse der Impfstoff übertragen wird.

Man führe, um den pathogenen Charakter eines Mikroorganismus festzustellen, zuerst viel Material und, wenn dasselbe tödtet, bei den folgenden Versuchen weniger ein. Als Versuchsthiere eignen sich in erster Linie weisse Mäuse, Meerschweinchen, Kaninchen und Hühner. Die Thiere, welche in Folge der Impfung gestorben sind, werden verbrannt. Auf sorgfältige Desinfection der Abgänge ist zu achten.

D. Der Nachweis der pathogenen Mikroorganismen im Wasser.

a) Typhus.

Die Erreger des Typhus gehören zu einer grösseren Gruppe von Bakterien, welche unter sich viele Aehnlichkeit haben, so dass es schwer hält, die einzelnen Arten sicher von einander zu unterscheiden.

Auf den Platten mit Nährgelatine wachsen die Typhusbacillen nicht in charakteristischer Weise. Früher glaubte man ein sicheres Unterscheidungsmerkmal in der Cultur auf gekochten Kartoffeln zu haben; die Typhusbacillen sollten dort in Gestalt eines fast unsichtbaren, glatten, glänzenden Häutchens wachsen, die verwandten Bacillen jedoch als dicke, theils grauweisse, theils gelbliche oder graubraune Beläge. Es giebt indessen Kartoffeln, auf welchen die Typhusbacillen wie die verwandten Arten, und wieder andere, wo diese wie Typhus wachsen.

Zur Zeit ist man nur dann berechtigt, die Diagnose „Typhusbacillen" zu stellen, wenn alle in der dem Schlusse dieses Capitels angehängten Tabelle verzeichneten Merkmale vorhanden sind.

Remy und Sugg[1]) haben in einer vorzüglichen experimentellen und kritischen Arbeit, auf welche wir uns nach entsprechender Nachprüfung zum Theil stützen, gezeigt, dass 14 Culturen von Typhusbacillen verschiedenster Herkunft stets alle die in der Tabelle verzeichneten Eigenschaften aufwiesen, während von 33 verwandten Mikroben zwar manche eine Anzahl, aber keiner alle Merkmale besass.

Am verwandtesten sind den Typhusbacillen die Darmbakterien und unter ihnen das Bakterium coli commune. Es unterliegt indessen keinem Zweifel, dass zur Zeit unter der Bezeichnung Bakt. coli com. Escherich mehrere eng verwandte Arten oder Varietäten zusammengefasst werden, welche unter sich in den Hauptzügen gleich sind, aber doch gewisse Verschiedenheiten bieten.

Um die Verwechselung des Typhusbacillus mit den Kothbacillen möglichst zu vermeiden, sind in der Tabelle die Merkmale beider neben einander gestellt, wobei indessen zu berücksichtigen ist, dass wegen der Unsicherheit des Begriffes Bakterium coli commune geringe Abweichungen von den hierfür angegebenen Merkmalen im concreten Falle vorkommen können.

---

[1]) Recherches sur le bacille d'Eberth-Gaffky, Tom. I. Caractères distinctifs du bacille de la fièvre typhoide. Gand 1893.

Weil auf den Gelatineplatten, welche bis jetzt noch den Ausgangspunkt für die Untersuchung darstellen, sehr viele Bakterien ähnlich wie die Typhusbacillen wachsen und weil es fast unmöglich ist, bei grösserem Gehalt eines Wassers an Mikroorganismen alle verdächtigen Colonien abzustechen und zu färben oder die ganze Reihe der Culturversuche anzustellen, und weil andererseits das Streben dahin gehen muss, eine möglichst grosse Menge Wassers zu untersuchen, so hat man Methoden ersonnen, um die Zahl der Saprophyten gegenüber den Typhusbacillen herabzudrücken.

Von Chantemesse und Widal[1]) ist angegeben worden, man solle der Nährgelatine, zu welcher die Wasserprobe gesetzt wird, 0,25 Proc. Carbolsäure zugeben, dann würden die übrigen Bakterien in ihrer überwiegenden Mehrheit nicht mehr, die Typhusbacillen aber noch gut zum Wachsthum kommen. Nachprüfungen von Holz[2]) haben gezeigt, dass bereits 0,2 Proc. Carbolsäure die Entwickelung der Typhuscolonien in Rollröhrchen intensiv behindert, auf Platten indessen nicht, während wirklich die Saprophyten und besonders die verflüssigenden abgetödtet oder erheblich in ihrem Wachsthum beschränkt werden. Auch uns erwies sich ein Zusatz von 0,2 Proc. Carbolsäure dienlich; die Saprophyten wurden erheblich zurückgehalten, die Typhusbacillen hingegen nur wenig behindert. Andere Autoren, Kitasato, Ravitsch-Stcherba, Holz, Dunbar, Katz, Lösener, verwerfen indessen diese Methode.

Thoinot setzte zu $^1/_2$ Liter des zu untersuchenden Wassers 20 Tropfen reiner Carbolsäure und liess mehrere Stunden stehen; dadurch wurde die Entwickelung einer Anzahl gewöhnlicher Bakterien auf den damit angesetzten Gelatineplatten verhindert, die Entwickelung der Typhusbacillen aber nicht beeinflusst.

Auffälliger Weise erhielt Holz bei der Nachprüfung nicht sich deckende Resultate, insofern als die Gelatineplatten, welche aus einem stark bakterienhaltigen Grabenwasser angesetzt waren, sehr rasch verflüssigt wurden, während aus Brunnen- und Leitungswasser nur wenig Colonien auf den Platten wuchsen. Typhusbacillen zu Leitungs-, Brunnen- und Grabenwasser gesetzt und drei bis fünf Stunden mit 0,25 Proc. Carbolsäure stehen gelassen, wuchsen nicht aus dem ersteren, wohl aber aus den beiden letzteren.

Wir hatten folgendes Resultat:

---

1) Gazette des hôpitaux 1887, p. 202.

2) Zeitschr. f. Hygiene u. Inf. 8, 773.

Nach Zusatz von 0,2 Proc. Carbolsäure und dreistündiger Einwirkung auf Saalewasser war die Gesammtzahl der Bakterien von 2100 mit 118 verflüssigenden auf 1155 mit 46 verflüssigenden gesunken; bei fünfstündiger Einwirkung waren die Keimzahlen auf $^1/_{10}$ reducirt. Bei Zusatz von 0,25 Proc. Carbol waren schon nach drei Stunden die Platten fast völlig frei von fremden Colonien, die Zahl der eingebrachten Typhusbacillen hatte sich gegenüber der Controle etwas vermindert; ihr Wachsthum auf den Platten war nicht behindert. Die Plattenculturen, aus Wasser mit Carbolzusatz, liessen sich erheblich leichter und besser untersuchen als die Controlplatten, die nicht mit Carbolsäure vorbehandelt waren. Einen Unterschied in der Entwickelung der Typhuscolonien bei Einwirkung von 0,25 oder 0,2 Proc. Carbol konnten wir nicht constatiren. Dem entgegen hatte Lösener[1]) mit demselben, nur etwas modificirten Verfahren ungünstige Resultate.

Parietti[2]) löst 5 g Carbolsäure und 4 g Salzsäure in 100 g destillirten Wassers, giebt hiervon 0,1, 0,2, 0,3 ccm zu je 10 ccm neutraler Bouillon, fügt jedem Röhrchen 1 ccm des zu untersuchenden Wassers hinzu und setzt die Gläser in den Brütapparat. Tritt nach 24 Stunden eine leichte Trübung ein, so soll diese auf Typhus deuten, die Bacillen sind dann durch das Plattenverfahren zu isoliren.

Kamen gelang es unter Anwendung dieser Methode, in zehn Reagensröhrchen alle Bakterien bis auf fünf Arten zurückzudrängen, wovon eine zweifellos Typhus war.

Unsere Resultate waren nicht günstig, bei stärkerem Zusatz, 0,3 ccm und 0,2 ccm, wuchsen Typhusbacillen nicht, und bei 0,1 Proc. gediehen noch so viel verflüssigende Bakterien, dass es schwer war, die Typhuscolonien früh genug heraus zu fischen. Gleich ungünstige Resultate werden von Lösener angegeben.

Die Methode von Vincent ist älter als die von Parietti, aber ihr ähnlich. Vincent setzt zu 10 ccm neutraler Nährbouillon fünf Tropfen reiner fünfprocentiger Carbolsäure und hält die mit 1 ccm Wasser beschickten Gläschen bei 42°, während sich die Methode von Péré[3]) dadurch unterscheidet, dass die Gläschen bei 34° gehalten werden.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **11**, 207. Ueber das Vorkommen von Bakterien mit den Eigenschaften der Typhusbacillen in unserer Umgebung ohne nachweisbare Beziehungen zu Typhuserkrankungen nebst Beiträgen zur bakteriologischen Diagnose des Typhusbacillus.

[2]) Ref. Hygienische Rundschau I. 337.

[3]) Ann. de l'Inst. Pasteur, 5, 86.

Ravitsch-Stcherba[1]) setzt 0,1 pro Mille α-Naphtol dem Nährboden hinzu; dann sollen die gewöhnlichen Wasserbakterien nicht mehr, die Typhusbacillen aber noch wachsen, deren Entwickelung erst bei 0,2 pro Mille aufhöre.

Lösener erhielt mit diesem Verfahren nicht sehr befriedigende Resultate, die oberflächlichen Typhuscolonien waren grünlich schimmernd, stark gezeichnet, in der Mitte etwas erhaben, also nicht leicht als solche erkenntlich; das Bakt. coli wuchs in Kuppenform.

Holz[2]) ging bei seinen Untersuchungen von der Thatsache aus, dass das Wachsthum auf der Kartoffel die Typhusdiagnose wesentlich erleichert. Er zerrieb rohe, geschälte Kartoffeln auf einem Reibeisen und presste den entstandenen Brei durch ein Tuch. Das Filtrat wurde $^1/_2$ Stunde im Dampftopf gekocht und nach dem Absetzen durch Papier filtrirt, dann mit 10 Proc. Gelatine versetzt, sterilisirt, in Reagensgläser gefüllt und abermals sterilisirt. Die so entstandene bräunliche, ziemlich klare „Kartoffelgelatine“ bedurfte ungefähr 2,6 bis 3,2 ccm Normalalkali zu ihrer Neutralisation.

Auf den aus Kartoffelgelatine gefertigten Platten wachsen die Typhusbacillen etwas langsamer als auf gewöhnlicher Nährgelatine; die tiefliegenden Colonien erscheinen als runde oder ovale, zunächst stark lichtbrechende, gekörnte, später dunkle bis braungrün gefärbte Kugeln. Die von Lösener erwähnte Zopf- oder Borstenbildung hat nichts mit der „Kartoffelgelatine“ zu thun; die Ausbildung der Typhuscolonien zu Formen, welche Citronen ähnlich sehen und häufig zopf- oder borstenartige Ausläufer zeigen, wird vielmehr hauptsächlich durch die grosse Weichheit der Gelatine bei raschem Wachsthum der Colonien bedingt. Die oberflächlichen Colonien haben recht stark ausgebuchtete Ränder, sind gefaltet und stark lichtbrechend. Beide Arten von Typhuscolonien bleiben entschieden kleiner als die entsprechenden Colonien auf den Platten mit gewöhnlicher Nährgelatine. Die gewöhnlichen Mikroorganismen des Wassers kommen grösstentheils auf der Kartoffelgelatine nicht oder schlecht fort, besonders werden die verflüssigenden Mikroben behindert, so dass die Platten mehrere Tage länger erhalten bleiben als sonst, dahingegen wachsen die Schimmel vorzüglich auf der Kartoffelgelatine. Holz setzt daher, wenn er Schimmel in grösserer Zahl fürchtet, 0,05 Proc. Carbolsäure der

[1]) Zur Frage des Nachweises der Typhusbacillen in Wasser und Fäces. Ref. hygienische Rundschau 1893, S. 392.

[2]) Zeitschr. f. Hygiene 8, 143.

Kartoffelgelatine hinzu. Wir möchten nicht zu dem Carbolzusatz rathen. Ein rasches Abstechen der „verdächtigen“ Colonien hilft über die Schwierigkeit hinweg.

Die Methode von Holz ist von mehreren Seiten abfällig beurtheilt worden. Wir können dem nicht beistimmen. Unsere Versuche haben gute Resultate ergeben, indessen kamen auf den Kartoffelgelatineplatten etwas weniger Typhuscolonien zur Entwickelung als auf den Controlplatten, wenn auch der Unterschied nicht gross war.

Uffelmann[1]) versetzte früher die gewöhnliche, schwach alkalische Fleischwasserpeptongelatine mit Citronensäure und Methylviolett. Dunbar's[2]) Versuch ebenso wie unsere Nachprüfungen hatten ein geradezu schlechtes Resultat.

Später versetzte Uffelmann[3]) die genau neutralisirte Gelatine mit 0,1 Proc. reiner Carbolsäure und 0,002 Proc. Methylviolett (gelöst in 1 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser). In dieser Gelatine sollen die Typhusbacillen charakteristisch wachsen und sollen die Colonien nach zwei Tagen den Farbstoff kräftig aufnehmen, so dass sie nach zwei weiteren Tagen erheblich blauer sind als die Umgebung. Die übrigen Bakterien, mit Ausnahme des Bact. coli comm., sollen diese Eigenschaft nicht zeigen. Günstige Resultate sind auch mit diesem Verfahren nicht erreicht worden.

Alle die erwähnten Methoden verfolgen den Zweck, den Typhusbacillen gegenüber den anderen Mikroorganismen bessere Chancen der Entwickelung zu geben durch Verabreichung eines leicht sauren Nährmaterials, gegen welches die meisten übrigen die Gelatine fest lassenden Bakterien durch sehr mangelhaftes Wachsthum, die den Leim der Nährgelatine peptonisirenden durch verlangsamte Verflüssigung reagiren. Jedoch kommen nach beiden Richtungen hin Ausnahmen vor; besonders wachsen einzelne Bakterienarten und darunter das Bact. coli commune besser auf saurem Nährboden als der Typhusbacillus. Desshalb verwirft z. B. Dunbar alle diese Methoden, was indessen viel zu weit gegangen ist.

Sind in einem Wasser 100 Colibacillen und 10 Typhusbacillen enthalten, so gelingt es zweifellos eher, eine Typhuscolonie zu finden, wenn beide Arten allein oder mit wenigen anderen Mi-

---

1) Ueber den Nachweis des Typhus. Berl. Klin. Wochenschrift 1891, r. 35, S. 857.

2) Untersuchungen über den Typhusbacillus und den Bac. coli comm. eitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten 12, 500.

3) Versuche über die Widerstandsfähigkeit der Typhusbacillen gegen rocknung u. s. w. Centralbl. f. Bakt. und Parasitenkunde 15, 133.

kroben auf den Platten gewachsen sind, als wenn ausserdem noch ein oder mehrere Tausend andere Colonien und darunter verflüssigende sich entwickelt haben. Wächst neben dem Typhus auch der Colibacillus auf den Platten, so dienen die in der Tabelle aufgeführten, differential-diagnostischen Merkmale zur Trennung dieser beiden, dazu ist das saure Nährmaterial nicht geeignet. Zuweilen ist es an und für sich schon wichtig, das Bacterium coli nachgewiesen zu haben. Weitere Vortheile der erwähnten gegenüber der gewöhnlichen Nährgelatinemethode bestehen darin, dass mehr Wasser verwendet werden kann, weil weniger Saprophyten wachsen, dass Verflüssigungen weniger zu fürchten sind, und dass mehr Platten untersucht werden können, wenn nur 100 statt 1000 Bakterien auf der Platte vorhanden sind.

Diesen Vortheilen steht der Nachtheil gegenüber, dass auf den sauren Nährböden sicher nicht alle vorhandenen Typhusbacillen zum Wachsen kommen und die Typhuscolonien sich weniger rasch und weniger üppig und auch etwas weniger charakteristisch entwickeln; es ist daher Vorsicht und Aufmerksamkeit geboten.

Welche der verschiedenen Methoden man verwenden will, ist zur Zeit noch Sache der Liebhaberei, denn sicher arbeitet keine, und gross sind die Unterschiede anscheinend nicht, ausserdem ist eine gewöhnliche Plattencultur in Gelatine mit ihren dazu gehörenden Verdünnungen immer zu machen.

Die Sedimentirung zu Hülfe zu nehmen, ist zuerst unseres Wissens von Finkelnburg, und zwar mit Erfolg angewendet worden; die Centrifugirung, die ja weiter nichts ist als eine rasche Sedimentirung, leistet dasselbe aber in kürzerer Zeit, sie verdient daher den Vorzug vor dem gewöhnlichen Absitzenlassen. Man centrifugire mindestens eine halbe Stunde lang, und zwar möglichst kräftig.

Von Vortheil kann es sein, zwei Methoden zu combiniren, wie das unter anderen Holz gethan hat (Thoinot-Holz). In dem hygienischen Institut zu Jena wird oft zunächst die Centrifuge angewendet und dann Kartoffelgelatine benutzt, dadurch wird die Menge des Wassers, welche zur Untersuchung gelangt, wesentlich vermehrt.

Auf zwei Punkte ist noch aufmerksam zu machen: Für alle mit Carbol versetzten Nährböden eignet sich die Rollröhrchen-Methode nicht; da das Carbol nicht frei verdunsten kann, tritt eine über die gewünschte Grenze hinausgehende Behinderung des Wachsthums der Typhusbacillen ein.

Weiter hat sich uns als praktisch erwiesen, an die untere Grenze der auf den vorstehenden Seiten verzeichneten Säuregrade heranzugehen. Zwar wird dadurch die Zahl der Bakteriencolonien auf den Platten etwas grösser, aber andererseits sind die Chancen für die Entwickelung der Typhusbacillen bessere, und auf letzteres ist entschieden Rücksicht zu nehmen, da möglicherweise durch längeren Aufenthalt im Wasser die Typhusbacillen weniger lebens- und vermehrungskräftig werden. Lösener verwirft alle Methoden, er gestattet nur einen Zusatz von 0,03 bis 0,05 Proc. Carbolsäure zur Nährgelatine. Kruse[1]) lässt 0,05 bis 0,1 Proc. zu; mit letzterer Zahl können auch wir uns einverstanden erklären; übrigens kommt für die Grösse des Carbolzusatzes, als entwickelungshemmenden Principes, auch noch die mehr oder minder starke Säure bezüglich Alcalescenz der Gelatine mit in Betracht. Die Wirkung von 0,05 Proc. Carbolsäure kann durch die Wirkung der Reaction leicht paralysirt werden. Kruse verwendet zur Typhusbestimmung Nährgelatine, welche überhaupt nicht durch Zusatz von Natriumcarbonat neutralisirt ist, ein jedenfalls ungenaues Verfahren.

Nach diesen Vorbemerkungen stellt sich eine Untersuchung auf Typhus im Wasser in folgender Weise dar:

Der Entnahme muss eine genaue Besichtigung der Oertlichkeit vorhergehen, dann entnimmt man bei offenen Wässern an der Schöpfstelle zwei Proben, die eine etwa 10 bis 20 cm unter der Oberfläche, die andere an der Oberfläche, und zwar in der Nähe von Nahrungscentren, z. B. Rand des Gemäuers etc. Bei Brunnen nimmt man, um die unter günstigen Bedingungen im Rohr befindlichen Bakterien zu bekommen, die eine Probe aus dem zuerst ausfliessenden Wasser, die zweite schöpft man an den verschiedensten Stellen von der Oberfläche des Wassers mit einem reinen oder besser sterilisirten Gefäss. Geeignete Stellen sind die Wand des Brunnens oder die Umgebung des Pumpenrohres.

Ströll-Amberg hat in einen kleinen Stadtbach Beutel von Gaze hineingehängt, die an ihrer Spitze Glaswolle enthielten; nach vier Stunden hat er die Wolle herausgenommen, im Scheidetrichter abgespült und, nachdem die groben Körper durch ein Drahtsieb abgefangen waren, den Bodensatz aus dem Trichter in Gelatine entleert.

Nachdem man sich schlüssig geworden ist, welche der vorher bezeichneten Methoden man ausser der gewöhnlichen Platten-

---

[1]) Kritische und experimentelle Beiträge zur hygienischen Beurtheilung des Wassers. Zeitschrift f. Hygiene u. Infect. 17, 1.

cultur anwenden will, fertigt man die entsprechenden Culturen aus jeder der beiden Proben und macht ferner entsprechende Controlen mit einer Reincultur von Typhusbacillen, und mit Koth oder einer Reincultur von Bact. coli commune.

Kruse (l. c.) macht noch den Vorschlag, welcher ebenfalls neben der gewöhnlichen Plattencultur versucht werden mag, saure, d. h. nicht oder sehr schwach mit Alkali versetzte Nährgelatine in Petri'sche Schalen zu giessen, dann auf die erstarrte Gelatine 1 bis 10 bis 20 Tropfen Wasser zu träufeln und die Tropfen mit sterilisirtem Pinsel auf der Gelatine zu vertheilen, um so eine möglichst grosse Zahl von Oberflächencolonien zu erhalten, die besser auf Typhus hinweisen als die tief liegenden.

Von den auf die eine oder andere Weise hergestellten Platten werden die verdächtigen auf schrägen Agar und durch Stich in hohe Röhrchen mit Traubenzuckeragar übertragen und ebenso wie die von den Controlplatten des Typhus- und Colibacillus in gleicher Weise angefertigten Röhrchen in den Brütapparat gestellt. Ein Theil der abgestochenen verdächtigen Colonien wird auf Agar bei Brütwärme überhaupt nicht wachsen, womit der Beweis erbracht ist, dass Typhus nicht vorliegt, ein anderer Theil wird in den nächsten 24 bis 48 Stunden aus dem Traubenzucker Gas bilden, was der Typhusbacillus niemals thut.

Diejenigen Culturen, welche auf schrägem Agar und in Traubenzuckeragar ohne Gasbildung gewachsen sind, werden mikroskopisch auf ihre Form, Färbbarkeit und Beweglichkeit untersucht, dann werden Uebertragungen vorgenommen in Peptonwasserröhrchen zur Anstellung der Indolreaction, sowie in U-Röhrchen mit Fleischwasser und in Röhrchen mit sterilisirter Milch. Gerinnt die Milch nach längerer Zeit nicht, so ist ihre Reaction zu prüfen, eine leicht saure, also nicht alkalische Reaction spricht für Typhus.

Lässt sich dann Indol nicht nachweisen, tritt keine Gasentwickelung auf und gerinnt die nicht alkalische Milch nicht, so sind die übrigen Proben zu machen, Cilienfärbung, Impfung von Kartoffeln, von Lackmusmolke, von Fleischbrei und von Nährsalzlösung.

Man sorge dafür, dass man stets eine Sorte Kartoffeln vorräthig habe, auf welcher die Typhusbacillen als fast unsichtbares glänzendes Häutchen wachsen.

Alle die erwähnten Präparationen werden auch mit den gleichalterigen Agarculturen von Typhus- und Colibacillen vorgenommen.

Wegen einer Stellung der Diagnose durch Immunisirungsversuche siehe das Capitel Cholera (Seite 712).

b) Cholera.

Die Mikroorganismen der Cholera gehören den gekrümmten Bacillen an. Ist auch die Krümmung nicht immer sehr deutlich ausgesprochen, so ist sie dennoch stets vorhanden. Ausser in gefärbten Präparaten lässt sie sich sehr schön erkennen im hängenden Tropfen am Rande der Culturen, wo die Bacillen in einfacher Schicht angetrocknet sind. Sollen Kommabacillen aus Wasser als Cholerabacillen angesprochen werden, so müssen sie alle in der angehängten Tabelle aufgeführten Eigenschaften besitzen.

Früher glaubte man, die Diagnose auf Cholera sei leicht zu stellen; diese Annahme besteht noch zu Recht bei Untersuchung von Fäcalien, obgleich sich auch dort bei der Vertiefung unseres Wissens Schwierigkeiten gezeigt haben. Dahingegen bedarf es grosser Sachkenntniss und grosser Vorsicht, wenn man sagen soll, ob ein im Wasser aufgefundener Kommabacillus als der Choleraerreger angesehen werden darf. Allen denjenigen, welche sich mit dieser Frage abgeben wollen, sei dringend angerathen, sich recht intensiv mit der Cultur der Choleravibrionen der verschiedensten Herkunft zu befassen, um auf diese Weise möglichst viele Variationen und Nüancen im Wachsthum der Choleramikroben kennen zu lernen, den Blick zu schärfen und das Urtheil zu reifen.

Das Hauptmerkmal ist zur Zeit noch das schon von Koch in seiner ersten Publikation, als besonders charakteristisch angegebene Wachsthum auf der Gelatineplatte und gerade diesem ist daher die vollste Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Wenn man auch aus den Eigenthümlichkeiten des Wachsthums auf Gelatineplatten die Choleramikroben nicht von allen ähnlichen bekannten Vibrionenarten unter allen Umständen unterscheiden kann, so wachsen sie doch auf diesem Material meistens so eigenartig, dass in der Mehrzahl der Fälle die Diagnose darauf gestützt werden kann. Auch die Bemerkung Gruber's[1]), dass die ganz jungen Choleracolonien schon unregelmässige Gestalt, sowie körniges, zerklüftetes Gefüge oder Furchung zeigen, während

[1]) Archiv f. Hygiene 20, 123. Ueber die bakteriologische Diagnostik der Cholera und des Choleravibrio.

die übrigen Vibrionencolonien um diese Zeit noch runde, glatte, dunkle Kugeln darstellen, ist der vollen Beachtung werth.

Die Schwierigkeiten, welche der Diagnose auf Cholerabacillen aus Wasser sich entgegenstellen, sind dadurch entstanden, dass dort eine grössere Reihe von Vibrionen gefunden sind, die den Cholerabacillen ähnlich sehen.

Dunbar[1]), dem auf diesem Gebiete eine grosse Erfahrung zur Seite steht, unterscheidet zwischen solchen Vibrionen, die leicht, und solchen, die schwer von den Choleramikroben zu trennen sind. Zu den ersteren zählt er den von Finkler und Prior[2]) in faulendem Koth, von Gruber und seinen Schülern im Wasser des Donaucanals gefundenen — verflüssigt viel intensiver, giebt die Nitrosoindolreaction nicht —, den von Fokker[3]) aus Hafenwasser — Differenz in der Plattencultur —, den von Rénon[4]) aus Brunnenwasser — ist drei- bis viermal so lang und doppelt so breit als der Cholerabacillus —, den von Russel[5]) aus dem Golf von Neapel — wächst nicht bei Brüttemperatur —, den von Günther[6]) aus Spreewasser — giebt keine Nitrosoindolreaction —, den von Weibel[7]) aus Brunnenwasser — Differenz in der Plattencultur —, den von Kiessling[8]) aus Schlammwasser der Altonaer Sandwäsche — wahrscheinlich ebenso wie der Weibel'sche mit dem von Günther identisch —, den von Bujwid[9]) aus Wasser der Weichsel und aus einem Brunnen (Bac. choleroides α und β) — Differenz in der Plattencultur —, den von Löffler[10]) aus einem Stadtgraben in Demmin — stark verflüssigend wie Finkler und Prior —, den von Bonhoff[11]) aus Brunnenwasser von Stolp — keine Nitrosoindolreaction —, die von Blachstein und Sanarelli[12]) aus Seinewasser etc.

Zu den schwer zu unterscheidenden zählt Dunbar unter anderen den Vibrio Berolinensis; Günther[13]) indessen, ebenfalls

---

[1]) Versuche z. Nachweis v. Choleravibrionen im Flusswasser. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 9, 379.
[2]) Tagebl. d. Versamml. deutsch. Naturforscher u. Aerzte in Magdeburg.
[3]) Deutsche med. Wochenschrift 1893, Nr. 7, S. 162.
[4]) Etudes sur quatre cas de Choléra; Ann. de l'Inst. Pasteur 1892, p. 630.
[5]) Zeitschr. f. Hygiene und Inf. 11, 198.
[6]) Deutsche med. Wochenschrift 1892, Nr. 49, S. 1124.
[7]) Centralblatt f. Bakt. u. Par. 13, 117.
[8]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 8, 430.
[9]) Centralblatt f. Bakt. u. Par. 13, 120.
[10]) Centralblatt f. Bakt. u. Par. 13, 384.
[11]) Archiv f. Hygiene 1893. 14, 248.
[12]) Annales de l'Institut Pasteur 1893, p. 689 et 692.
[13]) Neisser und Günther, Archiv für Hygiene 19, 194 u. 214.

ein sehr geübter Beobachter, der sich viel mit diesem Vibrio beschäftigt hat, will ihn sicher durch die Plattencultur differenziren können; die ein bis zwei Tage alten Colonien seien feinkörniger und hätten glatte und kreisrunde Ränder.

Der Vibrio danubicus ist ebenfalls dem Cholerabacillus sehr ähnlich, aber er verflüssigt durchschnittlich erheblich rascher und die Cultur ist für Tauben hochgradig pathogen, was nach den Untersuchungen Pfeiffer's der Cholerabacillus, trotz entgegenstehender Ansicht anderer Autoren, nicht ist.

Hierhin gehören ferner einige von Sanarelli aus Seinewasser gezüchtete Mikroben; leider sind die Angaben dieses Autors etwas summarisch. Ferner gehören hierher die von Spronck[1]) in fünf Wässern Hollands gemachten Befunde. Sind die von ihm gezüchteten Vibrionen nicht wirklich Choleramikroben, so stehen sie ihnen doch morphologisch sehr nahe.

In der letzten Zeit sind nun von Dunbar[2]) in dem neuen Hamburger Leitungswasser, im Elbwasser, dem Wasser der Unstrut, der Pregnitz, der Amstel, der Oder, des Rheines vielfach Bakterien gefunden worden, welche sich von den Cholerabakterien zunächst nicht unterscheiden liessen. Ein Theil derselben zeigte indessen im Dunkeln eine deutliche Phosphorescenz[3]). Diese Erscheinung ist bei wahren Cholerabacillen früher niemals beobachtet worden, doch ist sie vor Kurzem, sofern eine Verwechselung ausgeschlossen ist, von Rumpel[4]) in zwei Fällen bei anscheinend echten Cholerabacillen gesehen worden; andererseits verliert die Phosphorescenz dadurch etwas von ihrem Werth, dass sie bei den übrigen Vibrionen nicht constant vorkommt, bald vorhanden ist und nach einiger Zeit fehlt, oder umgekehrt, zuerst fehlt und sich später einstellt. Es ist also die Frage, ob die leuchtenden Vibrionen echte Cholerabacillen sind oder nicht, noch nicht ganz sicher entschieden, wenn auch die grösste Wahrscheinlichkeit für Verschiedenheit ist.

Dunbar selbst lässt die Frage offen, ob die von ihm gefundenen, nicht leuchtenden Wasservibrionen echte Cholerabacillen seien, denn wenn auch manche derselben zunächst in ihren culturellen Eigenschaften von den Cholerabacillen sich nicht unwesentlich unterschieden, so ist doch die Breite der Wachsthumserschei-

[1]) Referat im Centralblatt für Bakt. u. Par. 15, 53.

[2]) Versuche z. Nachweis v. Cholerabakterien im Flusswasser. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 9, 379.

[3]) Kutscher, Ein Beitrag zur Kenntniss der den Choleravibrionen ähnlichen Wasserbakterien. Deutsche med. Wochenschr. 1893, Nr. 49.

[4]) Berliner klinische Wochenschrift 1895, Nr. 4.

nungen der Choleraculturen verschiedener Herkunft einerseits gross und andererseits nehmen bei längerem Züchten die aus Wasser gewonnenen Vibrionen den Cholerabacillen gleiche oder sehr ähnliche Formen an.

In der letzten Zeit ist durch R. Pfeiffer[1]) eine Differenzirungsmethode gefunden, welche alle Beachtung verdient und hoffentlich von durchschlagendem Erfolg sein wird. Durch Injection von abgetödteten Choleravibrionen unter die Haut, später von virulenten Choleravibrionen in die Bauchhöhle kann man Meerschweinchen im Laufe mehrerer Monate gegen die 20- bis 30fache tödtliche Dosis virulenter Choleramikroben immunisiren. Tödtet man die Thiere durch Verbluten, so gewinnt man aus dem Blut ein Serum, welches im Stande ist, andere Meerschweinchen bei intraabdomineller Injection gegen sonst tödtliche Gaben von Cholerabacillen zu schützen. Mischt man nämlich 20 bis höchstens 50 mg des Serums mit 1 ccm Bouillon und 3 mg — der sicher tödtlichen Dosis einer vollvirulenten — Choleracultur und injicirt dieses Meerschweinchen in die Bauchhöhle, so bleiben die Thiere am Leben; schon innerhalb einer halben bis anderthalb Stunden werden, wie man an kleinen, mit Glascapillaren aus der Bauchhöhle der Thiere entnommenen Tröpfchen sehen kann, die Cholerabacillen zerstört, indem sie körnig zerfallen. Werden aber andere choleraähnliche Vibrionen, welche fast alle bei Injection in die Bauchhöhle dasselbe Krankheitsbild, wie die echten Choleramikroben erzeugen, mit der Bouillon und dem Immunserum injicirt, so werden diese Vibrionen nicht getödtet und das Thier stirbt unter den Seite 700 angegebenen Erscheinungen. Erweist sich diese Methode weiterhin als allgemein brauchbar, dann wird sie die Diagnose, ob Cholerabacillus, ob nicht, ganz wesentlich erleichtern; Vorbedingung ist nur, dass die gefundenen Vibrionen eine starke Virulenz besitzen und dass Immunserum zur Hand ist. Letzteres aber dürfte, vorläufig wenigstens, nur in grösseren Instituten bereitet und stets in geeigneter Qualität vorräthig gehalten werden können. Wir sind aus diesen Gründen auch in die Details der Frage nicht eingetreten, wollten aber andererseits nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit der Leser auf diesen wichtigen Punkt zu lenken, da hier wahrscheinlich ein allgemeines Gesetz vorliegt, welches, mutatis mutandis, auch für die Diagnose des Typhus[2]) von durchschlagendem Erfolg sein kann.

---

[1]) Zeitschrift f. Hygiene u. Infect. 18, 1 und 19, 75; ferner Dunbar, Deutsche med. Wochenschr. 1895, Nr. 9.

[2]) R. Pfeiffer, Deutsche med. Wochenschr. 1894, Nr. 48.

Die Untersuchung eines Wassers auf Cholera wird sich ungefähr folgendermaassen gestalten:

Bei der Entnahme von Proben ist Rücksicht zu nehmen auf das starke Sauerstoffbedürfniss der Cholerabacillen und auf ihre Vorliebe für gute Nährstoffe, und damit auf die Nahrungscentren.

Man schöpfe daher nicht aus der Tiefe und nicht aus der Mitte der Wässer, sondern von der Oberfläche und vom Rande. Ist z. B. ein Steg in das Wasser hineingebaut, so werde an den Hölzern, welche den Steg tragen, geschöpft.

Bei Entnahme aus einem Brunnen sind drei Reihen von Proben erforderlich (man wird stets mehrere Kölbchen von jeder Probe ansetzen müssen); die erste Probe enthalte das Wasser, welches nach längerem Stehen zuerst aus der Pumpe entleert wird, die zweite das Wasser, welches nach dem vollständigen Leerpumpen des Pumpenrohres aus dem Brunnen direct kommt, die dritte werde aus dem zugänglich gemachten Brunnen an der Wasseroberfläche geschöpft, und zwar an verschiedenen Stellen des Brunnenmantels und des Pumpenrohres und, sofern schwimmende Partikel vorhanden sind, an oder mit diesen.

In dem Untersuchungsgange folgen wir den Ausführungen R. Koch's[1]), welche er in seiner classischen Abhandlung „Ueber den augenblicklichen Stand der bakteriologischen Choleradiagnose" niedergelegt hat, sofern nicht neuere Beobachtungen eine Abweichung erforderlich machen.

Von jeder Probe werden in mehrere Erlenmeyer'sche Kölbchen 100 g Wasser gegeben und 10 ccm einer 10 proc. Peptonkochsalzlösung hinzugesetzt.

In der Peptonkochsalzlösung vermehren sich die Choleramikroben und auch die meisten anderen Vibrionen sehr lebhaft, während die übrigen Bakterien in ihrer Entwickelung bedeutend zurückbleiben. Die Vibrionen trüben die Bouillon durch ihre Vermehrung und bilden an der Oberfläche ein mehr oder weniger starkes Häutchen. Diese Eigenthümlichkeit der Wasservibrionen und der Cholerabakterien, in Peptonkochsalzlösung besser zu wachsen als die meisten anderen Bakterien, ist von Dunbar benutzt zur Vorcultur, oder, wie Koch sagt, zur „Anreicherung" der Cholerabacillen, und wirklich gelingt es, auf diese Weise selbst wenige Cholerakeime zwischen vielen Tausenden anderer Mikroben im Wasser aufzufinden.

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene u. Infectionskrankheiten 14, 319.

Die übrigen älteren und neueren Anreicherungsmethoden und Vorculturen stehen, soweit die Wasseruntersuchung in Frage kommt, erheblich hinter der erwähnten zurück, welche jetzt allgemein und immer angewendet wird.

Die Kölbchen werden in den Brütapparat bei 37° C. gestellt. Nachdem sie dort 10, 15 und 20 Stunden gestanden haben, wird eine Platinöse an verschiedenen Stellen der Oberfläche eben eingetaucht. Die so entnommene Probe wird in Nährgelatine mit 1 Proc. Sodagehalt übertragen. Davon werden zwei Verdünnungen gemacht und Platten gegossen, die bei etwa 20 bis 22° C. aufgehoben werden.

Gefärbte Präparate geben Auskunft darüber, ob überhaupt Vibrionen in der Peptonlösung vorhanden sind.

Zugleich werden Agarplatten angefertigt, indem ebenfalls von der Oberfläche der Kölbchen Proben entnommen und mit Agar gemischt werden. Die in Petri'sche Schalen gegossenen Gemische werden (nach Schiller) behufs Erzielung einer trockenen Oberfläche offen in den Brütapparat gestellt. Koch mischt die entnommene Probe nicht mit dem Nähragar, sondern er hält Agarschalen vorräthig, die mehrere Tage gestanden haben, damit das Condensationswasser verdunste und eine feste Oberfläche entstehe, auf welche dann mit einer Platinöse die von der Oberfläche des Kölbchens genommenen Proben verstrichen werden.

Nach acht bis zehn Stunden findet die Untersuchung der Agarculturen statt. In Reincultur aufgefundene, gekrümmte Bacillen werden

1. in Röhrchen mit 10 ccm einproc. Peptonkochsalzwassers geimpft,
2. auf schräge Agarröhrchen gestrichen,
3. in Nährgelatine geimpft, die zu Platten ausgegossen werden,

und

4. in hängende Tropfen hohler Objectträger gebracht,
5. in feste Gelatine durch Stich übertragen,
6. sofern Material genügend vorhanden ist, gleich zu Thierversuchen verwendet.

Die Impfung von Blutserum und von Kartoffeln wird zur Stellung der Diagnose nur selten herangezogen.

Nach abermals acht Stunden wird darauf mit den Peptonröhrchen die Nitrosoindolreaction angestellt. (Man überzeugt sich durch eine gleichzeitig angesetzte Controlcultur mit Cholerabacillen in Peptonwasser von dem Gelingen der Reaction.)

Diejenigen Röhrchen, bei welchen die Reaction versagt, während die Controle die Nitrosoindolreaction giebt, werden sammt dem dazugehörigen Gelatine- und Agarröhrchen vorläufig ausgemerzt, sie enthalten keine Cholerabacillen. Die darin enthaltenen Vibrionen mögen später weiter bestimmt werden; die entsprechende Anleitung dazu, die Literaturhinweise finden sich auf den vorstehenden Seiten.

Es sei daran erinnert, dass der positive Ausfall der Nitrosoindolreaction auch bei anderen Vibrionen und nicht bei den Choleramikroben allein auftritt. Das Auftreten der Rosafarbe spricht desshalb nicht absolut für Cholera.

Unterdessen sind die erste und später die zweite Gruppe der Culturen auf den Gelatineplatten herangewachsen, die sehr sorgfältig geprüft werden müssen, weil, wie schon mehrfach erwähnt worden ist, die Cholerabacillen gerade dort sehr charakteristisch zu wachsen pflegen und das Wachsthum auf den Gelatineplatten zur Zeit noch den Ausschlag giebt in der Choleradiagnose.

Ergeben die Peptonröhrchen kein Choleraroth, so sind die aus den Kölbchen angefertigten Gelatineplatten besonders genau zu revidiren, und sind wiederum von den dort als „verdächtig" erscheinenden Colonien je ein Röhrchen mit schräg erstarrtem Agar und mit Peptonwasser zur Einleitung neuer Untersuchungen zu impfen.

Wenn die übrigen Charaktere nach Ausweis der Tabelle für Cholera sprechen, so kann man von der frischen Agarcultur Meerschweinchen impfen. Leider hat sich die Annahme, dass nur Cholera die Thiere unter den Seite 700 angegebenen Symptomen tödte, nicht bewahrheitet, es ist daher das Thierexperiment nicht streng beweisend. Sanarelli hat ausserdem gefunden, dass Cholerabacillen, welche vier Wochen im Wasser gelebt hatten, ihre Pathogenität verloren hatten. Die Identificirung durch Serum ist S. 712 besprochen.

Kuprianow fand, dass der Vibrio Koch, Vibrio Finkler-Prior, Vibrio Weibel, Vibrio Metchnikoff links drehende, der Vibrio Denecke (Käsespirillen), Vibrio Bonhoff *a* rechtsdrehende, und der Vibrio Berolinensis, sowie Vibrio Bonhoff *b* inactive Milchsäure erzeugen.

Aus Allem folgt, dass, wie beim Typhus, die in der Tabelle aufgeführten Eigenschaften sämmtlich (vielleicht mit Ausnahme der Impfung auf Blutserum und Kartoffel) zur Stellung der Diagnose auf Cholerabacillen herangezogen werden müssen.

c) Milzbrand.

Da die Milzbrandbacillen im Wasser nur kurze Zeit leben, die Sporen aber sich Monate lang halten und ihrer Schwere wegen bald zu Boden sinken, so ist es im Allgemeinen richtig, den Schlamm des verdächtigen Wassers zu untersuchen.

Diatroptoff[1]) führte die Untersuchung nach der Pasteur'schen Methode mit Erfolg aus. Er schwemmte 200 g Schlamm fünfmal hinter einander mit je 250 ccm sterilisirten Wassers auf und liess jedesmal in einem Spitzglas absitzen. Der Niederschlag aus der ersten Aufschwemmung wurde entfernt. Der Niederschlag der übrigen wurde 20 Minuten auf 90° C. erhitzt und dann zu Nährgelatine geschüttet, die zu Platten ausgegossen wurde. Es sei hinzugefügt, dass die Einimpfung des erhitzten Schlammbodensatzes in die Bauchhöhle von Kaninchen, Meerschweinchen und Mäusen ebenfalls rasch zum Ziele führt. Sterben die geimpften Thiere, so wird die Plattencultur aus Herzblut oder aus Milzpulpa anzeigen, ob der Milzbrandbacillus am Tode des Thieres betheiligt war oder nicht.

Soll das Wasser selbst untersucht werden, so geschieht das in der gewöhnlichen Weise durch Anfertigung von Gelatineplattenculturen; die verdächtigen Colonien werden nach Angabe der Tabelle weiter verimpft.

Sehr grosser Werth ist bei Untersuchung auf Milzbrand auf das Thierexperiment zu legen.

d) Eiterkokken.

Die Kokken der Eiterung im Wasser zu suchen, hat — besondere Verhältnisse ausgenommen — wenig Werth. Die Kokken sind fast ubiquitär, und wie sie beinahe in jede kleine Wunde eindringen, so werden sie auch in offene Wässer gelangen und dort, wenn nur das Augenmerk darauf gerichtet ist, vielfach gefunden werden. Glücklicherweise — so scheint es wenigstens — haben sie im Trinkwasser geringe Bedeutung.

Der Magen und Darm wird mit den Eindringlingen fertig, ohne dass Schädigungen durch sie entstehen. Würden die Eiterkokken im Darmcanal schädigen, so müsste diese Schädigung am deutlichsten bei den Säuglingen hervortreten. Bei ungefähr einem

[1]) Annales de l'Institut Pasteur 1893.

Drittel der stillenden Frauen finden sich — eingedrungen von den Oeffnungen auf der Warze her — in der Milch Eiterkokken, trotzdem sind gerade die Brustkinder die gesundesten und leiden am wenigsten an Brechdurchfall.

Man unterscheidet zwischen Traubenkokken (Staphylokokken) und Kettenkokken (Streptokokken) der Eiterung. Ihre Hauptmerkmale sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Staphylokokkus pyogenes	*Streptokokkus pyogenes*
Färbung:	Färben sich gut mit allen Anilinfarben, auch nach der Gram'schen Methode.	Gleichfalls.
Mikroskopisches Bild des gefärbten Präparates:	In Massen zusammenliegende, mittelgrosse, ziemlich isodiametrische Kokken gleichen Kornes.	Einzelne oder in Ketten zusammenliegende, nicht gleichmässig grosse Einzelwesen.
Gelatinestich:	Im Verlauf weniger Tage bildet sich eine trübe graue Verflüssigung längs des Stichcanals. Die Cultur sinkt bald zu Boden und nimmt dort ihre specifische Farbe an. Je nach der Farbe unterscheidet man den *staphylokokkus pyogenes, albus, aureus, citreus, flavus.*	Auf der Oberfläche kleine Hervorragungen, in der Tiefe des Stiches oft kleine Körnchen, wie aneinander gereihte, gelbweisse Perlchen. Sehr langsames Wachsthum.
Gelatineplatten:	Die stark gekörnte, dunkle, runde Colonie, die anfänglich scharf contourirt ist, verliert den scharfen Contour und sinkt die Gelatine verflüssigend in dieselbe ein.	Sehr kleine und sehr klein bleibende, stark lichtbrechende oder dunkle, nicht verflüssigende, scharf contourirte Colonien.
Schräg erstarrtes Nähragar mit Blutserum:	Lässt die aufgestrichene Cultur schon in 24 Stunden sich üppig entfalten, in 48 Stunden ist die specifische Farbe bereits stark ausgesprochen.	In 24 Stunden kleinste, Tröpfchen-ähnliche Culturen, die sich nicht wesentlich vergrössern.
Kartoffel:	Ueppiges Wachsthum mit specifischer Farbe unter Entwickelung eines Geruches nach saurem Kleister (Geruch wie bei *Mastitis suppurativa*).	Wächst entweder gar nicht oder in Gestalt sehr kleiner, weisser Knötchen.

XVI.

Die verschiedenen biologischen Untersuchungs-methoden.

---

1. Bemerkungen zu der vorstehend beschriebenen Koch'-schen Methode der Wasseruntersuchung.

Dem von Rob. Koch angegebenen und von ihm zuerst in Anwendung gebrachten Verfahren, die in einem Wasser enthaltenen Bakterien ihrer Zahl und Art nach durch die Nährgelatinecultur auf Glasplatten zu bestimmen, hat man zum Vorwurf gemacht, dass dabei nicht alle Bakterien zum Wachsthum kommen. Es ist zweifellos richtig, dass eine Reihe von Mikroorganismen, darunter auch pathogene, in der auf den Glasplatten befindlichen Gelatine nicht wachsen, so z. B. kommen die anaërobiotischen Mikroorganismen, sowie diejenigen, welche erst bei Bluttemperatur gedeihen, nicht zur Entwickelung; auch giebt es eine Anzahl von Bakterien, deren Züchtung auf der gewöhnlichen Nährgelatine überhaupt nicht gelingt. Dieser Mangel ist indessen nicht von grossem Belang; denn die Arten, auf welche es zur Zeit hauptsächlich ankommt, Cholera und Typhus, gedeihen auf dem betreffenden Nährboden vortrefflich; sodann sind die Bakterien, welche nicht darauf fortkommen, wenig zahlreich denjenigen gegenüber, welche in der Gelatine wachsen.

Ist ein Wasser sehr keimreich, so kann man nur mit kleinen Bruchtheilen eines Cubikcentimeters arbeiten. Sowohl die Verdünnung als die Entnahme kleiner Mengen schliessen Fehlerquellen ein, welche indessen nur gering sind, wenn man sorgfältig arbeitet und fast capillare Pipetten anwendet.

Bei dem Suchen nach pathogenen Keimen ist es von Werth, grosse Wassermengen zu untersuchen. Dies ist jetzt durch das Peptonwasserverfahren bei Cholera möglich, bei Typhus indessen nur in beschänkterem Maasse.

Man hat behauptet, die Bakterien befänden sich fortwährend in einem Zustande der Vermehrung und Theilung, häufig treffe man Häufchen, Klümpchen, Zooglöen und Ketten von Bakterien; aus diesen doppelten und vielfachen Wesen entstehe nur je eine Colonie, daher decke sich die Anzahl der Colonien nicht mit der Menge der Keime, letztere sei grösser. Dieser Einwand ist bis zu einem gewissen Grade berechtigt, aber man darf nur da, wo zwei völlig getrennte Wesen vorhanden sind, von zwei Individuen reden. Ausserdem kommen Haufen, Ketten etc. in stark verunreinigten Wässern häufiger vor, aber eben so selten sind sie in gutem Trinkwasser.

Wo Bakterienconglomerate in grösserer Zahl vorhanden sind, da dürfte das Wasser so schlecht sein, dass es, wie Eyferth seiner Zeit von einem Theile der Braunschweiger Brunnenwässer behauptete, dem Wasser stagnirender Sümpfe gleicht; in einem solchen Falle kommt es auf ein Mehr oder Weniger von Colonien kaum an.

Der aus dem Zusammenkleben der Bakterien sich ergebende Fehler lässt sich ausserdem durch kräftiges Schütteln des zu untersuchenden Wassers verringern, jedoch ist er nicht ganz zu vermeiden und haftet allen bis jetzt bekannten bakteriologischen Wasseruntersuchungsmethoden an.

Alle diese Mängel beeinträchtigen den Werth des Verfahrens überhaupt nur wenig; denn bei geringer Bakterienzahl sind sie gleichfalls gering und bei grosser verlieren sie an Bedeutung. Streng genommen soll man aber nicht sagen, in einem Wasser sind so und so viel Bakterien enthalten, sondern es sind aus einem Cubikcentimeter des untersuchten Wassers so und so viel Bakterien zur Entwickelung gekommen; gleichwohl wird häufig der erstere Ausdruck statt des zweiten gebraucht.

Alle Nachtheile verschwinden jedoch gegenüber dem einen grossen Vorzuge, welchen nur das Koch'sche Verfahren gewährt, nämlich die hauptsächlich und in erster Linie interessirenden pathogenen Keime rasch und bestimmt der Erkennung zuzuführen.

Die Koch'sche Methode zeichnet sich ferner aus durch Einfachheit und Handlichkeit der Manipulation und sie gestattet leichter als andere Verfahren, in kurzer Zeit die Keimzahl und die Art der Bakterien genau zu bestimmen.

Um dem Leser zu ermöglichen, einen Vergleich zu ziehen, lassen wir eine kurze Beschreibung der übrigen bakteriologischen Wasseruntersuchungsmethoden folgen.

2. Die ältere Methode von R. Koch.

R. Koch hat seine ersten Untersuchungen in der Weise ausgeführt, dass er eine bestimmte Wassermenge in ein Röhrchen mit verflüssigter Gelatine brachte, durch Schütteln mischte und das Gemisch erstarren liess. Hierbei enthält der untere Theil des Röhrchens die wenigsten Colonien, welche ausserdem klein bleiben; in dem oberen Theil der Gelatine sind die Colonien zahlreicher und grösser. Bei dieser Untersuchungsmethode lässt sich die Art der Mikroorganismen schwer feststellen, und das genaue Zählen ist, besonders wenn Gasentwickelung oder Verflüssigung auftritt, unmöglich.

Diese ursprüngliche Methode, welche in grösserer Ausdehnung nur von Angus Smith angewendet worden ist, hat man zur Zeit ganz verlassen. Wünscht man einen ungefähren Anhalt zur Beurtheilung des Keimgehalts eines Wassers zu erhalten, so ist eine Cultur im „Rollröhrchen" schnell gemacht, und bei Untersuchungen, welche auf genaue Resultate abzielen, wird zweckmässiger das Rollröhrchen- oder Plattenverfahren in Anwendung gebracht.

3. Die Methode von Miquel.

Einen anderen Weg als R. Koch hat Miquel bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung eingeschlagen [1]).

Wenn man keimhaltiges Wasser mit keimfreiem verdünnt, so muss man endlich dahin kommen, dass in einer bestimmten Flüssigkeitsmenge, z. B. 2 ccm, höchstens ein Keim enthalten ist. Bringt man nun unter den nöthigen Cautelen in Kölbchen mit sterilisirter Bouillon je 1 ccm der Impfflüssigkeit, so trübt sich in Folge der Bakterienentwickelung die Flüssigkeit nur in denjenigen Kölbchen, in welche mit der Impfflüssigkeit ein Mikroorganismus eingeführt worden ist; der Inhalt der übrigen Kölbchen bleibt klar. Aus der Anzahl der zur Verwendung gekommenen und der klar gebliebenen Kölbchen lässt sich die im Cubikcentimeter des untersuchten Wassers befindliche Bakterienzahl berechnen. Dieses ist das Princip der Miquel'schen Methode, deren Technik Hermann Fol [2]) in ungefähr folgender Weise beschreibt:

---

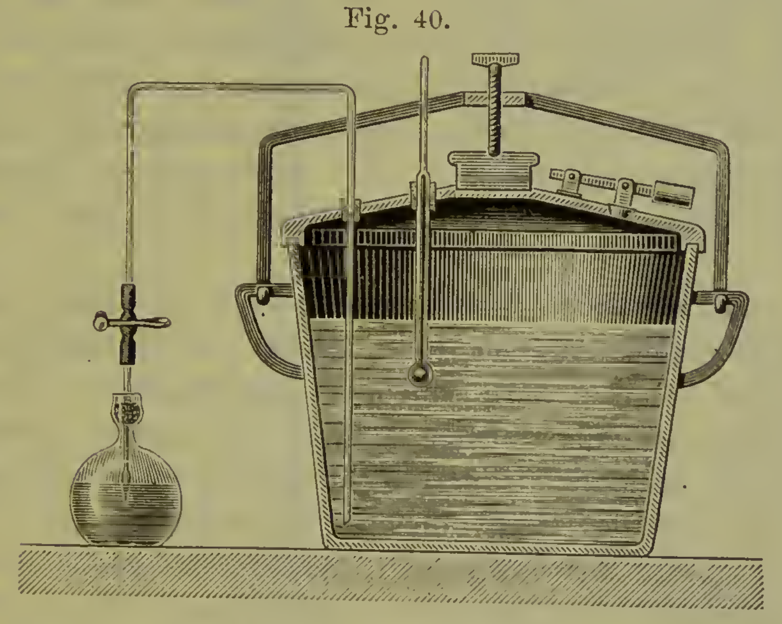
[1]) Des eaux de la Vanne et de la Seine. Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour l'an 1880, p. 493.

[2]) Nouvelle méthode pour le transvasage des bouillons stérilisés et le dosage des germes vivants contenus dans l'eau. Archives des sciences physiques et naturelles de Genève. Juin 1884, p. 557.

1 kg mageres Ochsenfleisch wird fünf Stunden lang in 4 Liter Vasser gekocht. Die erkaltete Bouillon wird filtrirt und am folenden Tage im Papin'schen Topf bei 110° nochmals gekocht, arauf wird der feine Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat wiederm fünf bis sechs Stunden auf 110° erhitzt.

Der Deckel des Topfes, siehe Fig. 40, trägt ausser dem hermometer eine zweimal rechtwinkelig gebogene Metallröhre. n dem freien Ende derselben ist ein dickes Gummirohr mit uetschhahn und eine seitlich offene, mit Spitze versehene Canüle roicart, Giftzahn) befestigt. Zur Aufnahme der fertigen, sterilen ouillon dienen sterilisirte Glasballons mit in der Mitte etwas verngtem Halse. Oberhalb dieser Verengerung liegt ein Asbest-

Fig. 40.



opfen. Aus diesen Glaskolben von etwa 250 ccm Inhalt füllt man iter je 10 bis 15 ccm Bouillon in die eigentlichen Versuchslbchen oder in sterilisirte Reagensröhrchen.

Das Einfüllen der Nährlösung geschieht in folgender Weise: chdem die Kolben vorbereitet sind und die Bouillon im Papin'ien Topfe kocht, wird die Winkelröhre vorgezogen, so dass ihr i dem Topfe befindliches Ende über der Flüssigkeit steht. Sod der Quetschhahn geöffnet ist, strömt der Dampf mit grosser walt durch das enge Rohr. Nach zehn Minuten kann man teres als keimfrei erachten, besonders wenn man das Metallır von aussen durch einen Bunsenbrenner noch stärker erhitzt l das Kautschukröhrchen vorher in Ozonwasser gelegt hat. rauf wird der Quetschhahn geschlossen, die Spitze der Canüle sterilisirte Watte gesteckt und das untere Ende des Rohres bis ht über den Boden des Topfes zurückgeschoben.

Durchsticht man alsdann mit der Canüle den Pfropfen eines Recipienten von 250 ccm Inhalt und öffnet den Hahn, so steigt die Bouillon in den Kolben über. Ist derselbe bis zur Marke gefüllt, so wird der Hahn geschlossen, der Kolben entfernt und sofort ein neuer gefüllt, bis die Bouillon abgefüllt ist. Die so präparirten Gefässe stellt man vier Wochen lang in den Brütschrank. Das Klarbleiben der Flüssigkeit zeigt Keimfreiheit an.

Soll ein Wasser untersucht werden, so muss man zuerst durch Vorversuche seinen ungefähren Keimgehalt bestimmen.

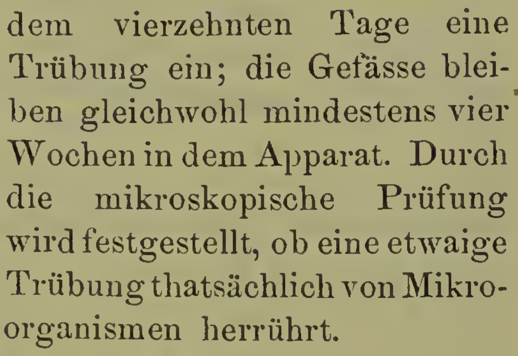
Miquel[1]) wendet jetzt zu den Vorversuchen auch feste Nährböden an. Am besten dürften sich zu diesem Zwecke Culturen in Schalen mit Nähragar eignen. Letztere, in den Brütapparat gebracht, lassen schon in 12 Stunden viele der Bakterien auskeimen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass eine Anzahl der im Wasser vorkommenden Bakterien bei Brutwärme nicht wachsen; die erhaltenen Zahlen sind also immerhin zu klein. Um die Keimvermehrung während des Vorversuches möglichst zu verhindern, bringt Miquel die Wasserprobe in eine Temperatur von 0°.

Nach ungefährer Feststellung der Zahl verdünnt man event. das zu untersuchende Wasser durch Zusatz von sterilisirtem Wasser oder Bouillon. Darauf wird von dem ursprünglichen Wasser oder von der Mischung eine geringe Menge entnommen. Hierzu dient ein Glasrohr, welches viermal rechtwinkelig in derselben Ebene gebogen ist, wie der Griff eines Drillbohrers, Fig. 41. Das eine Ende schliesst ein Asbestpfropfen, das andere ist zu einer feinen Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Man bricht die Spitze in dem zu untersuchenden Wasser ab und zieht vermittelst Ansaugens die Flüssigkeit in die Winkelröhre hinein. Durch die Biegungen wird ein Benetzen des Pfropfens vermieden. Von dem zu untersuchenden Wasser setzt man 1 bis 2 Zehntel eines Cubikcentimeters zu 99,9 bezw. 99,8 ccm Bouillon hinzu, welche sich in einer graduirten Glasröhre befinden. Die Mischung geschieht durch Auf- und Niederbewegen. Die Röhre ist mit einer scharfen, seitlich offenen Canüle, welche dem Giftzahn einer Morphiumspritze ähnlich ist, versehen. Dieselbe wird durch den Pfropfen eines sterilisirten Versuchskölbchens oder Reagensglases gestossen. Man öffnet alsdann den Hahn und lässt 10 ccm der Flüssigkeit einlaufen. Auf diese Weise lassen sich direct hinter einander aus einem Glasrohre zehn kleine Kolben füllen. Die gefüllten Gläs-

[1]) Manuel pratique d'Analyse bactériologique des eaux. Paris 1891.

chen, von denen man nicht weniger als 25 herstellt, werden in den Brütschrank gesetzt und täglich revidirt. Selten tritt nach dem vierzehnten Tage eine Trübung ein; die Gefässe bleiben gleichwohl mindestens vier Wochen in dem Apparat. Durch die mikroskopische Prüfung wird festgestellt, ob eine etwaige Trübung thatsächlich von Mikroorganismen herrührt.

Fig. 41.



Um das erwähnte graduirte Glasrohr zu sterilisiren, bedient man sich nach Fol sehr heisser Wasserdämpfe, welche man eine halbe Stunde lang mit grosser Gewalt hindurchstreichen lässt. Soll das auf diese Weise sterilisirte Rohr gefüllt werden, so schliesst man zuerst den unteren und darauf sofort auch den oberen Quetschhahn; die Wasserdämpfe condensiren sich und im Inneren des Rohres entsteht ein Vacuum. Alsdann durchsticht man mit dem Troicart den Pfropfen eines bouillonhaltigen Ballons und führt die Nadel in die Flüssigkeit ein. Oeffnet man danach den unteren Quetschhahn, so steigt die Bouillon in die evacuirte Röhre.

Die Menge der in einem Wasser enthaltenen Keime berechnet sich nach der Anzahl der klar gebliebenen und trübe gewordenen Kölbchen. Zwei Beispiele, welche wir den „Recherches sur le nombre des germes vivants par Fol et Dunant“ entnommen haben, führen wir zur weiteren Erläuterung an:

Nummer	Datum der Entnahme	Wasser entnommen aus:	Wassermenge in jedem Kölbchen in Cubikcentimetern	Zahl der Ballons			Datum des Resultats	Unter 100 Ballons waren		Zahl der Keime im Cubikcentimeter
				total	klar geblieben	getrübt		klar	getrübt	
I.	16. April	dem Genfer See	0,01	30	25	5	13. Mai	83	17	17
II.	26. Mai	einem laufenden Brunnen	0,008	25	14	11	21. Juni	56	44	55

ad Nr. I. $30:25 = 100:x$,

$x = 83$, d. h. von 100 Kolben blieben 83 steril und 17 enthielten Keime.

100 Kolben enthielten $100 \times 0{,}01 = 1$ ccm des zu untersuchenden Wassers; in 100 Kolben, oder in 1 ccm befanden sich also 17 Keime.

ad Nr. II. $25:14 = 100:x$,

$x = 56$, d. h. von 100 Kolben enthielten 56 keinen, 44 je einen Keim (gleichmässige Vertheilung der Bakterien vorausgesetzt). Jeder Kolben fasst 0,008 ccm; 100 Kolben somit 0,8 ccm des untersuchten Wassers; in 0,8 ccm Wasser sind 44, in 1,0 ccm also 55 Keime enthalten.

Die Methode ist gut erdacht und sorgfältig durchgeführt. Es gelingt zweifellos nach einiger Uebung, bei dem Arbeiten Verunreinigungen auszuschliessen. Die Art und Weise der Untersuchung ist jedoch recht umständlich, so dass diese Methode im Allgemeinen wenig in Anwendung gezogen wird.

Miquel giebt an, seine Methode gewähre grössere Genauigkeit, da sie höhere Zahlen liefere als die Plattenmethode. Die Methode hat indessen so viele Nachtheile, dass sie der Plattenmethode den Rang nicht streitig machen kann.

Sind alle Kölbchen getrübt, was bei unbekannten Wässern nicht gerade selten eintreten dürfte, so lässt sich entsprechend der zur Verwendung gekommenen Menge des Wassers nur eine Minimalzahl von darin enthaltenen Keimen angeben. Ist z. B. 0,01 ccm Wasser in jedes einzelne Kölbchen eingefüllt worden und sind alle 25 Kölbchen trübe, so finden sich im Cubikcentimeter des ge-

prüften Wassers mindestens 100 Keime; es können aber auch 1000 und mehr darin enthalten sein.

Ferner setzt die Methode eine sehr gleichmässige Vertheilung der Mikroorganismen voraus, welche Voraussetzung jedoch nach Meade Bolton's Angabe nicht zutrifft.

Jeder so entstandene Fehler fällt bei der geringen Anzahl der zur Verwendung kommenden Gefässe stark ins Gewicht. Bolton sagt: „Waren z. B. von 25 Röhrchen 20 getrübt, waren aber factisch in jene trüben Röhrchen insgesammt nicht 20, sondern 25 Keime gelangt, so resultirt daraus ein Fehler von 20 Procent". Die starken Verdünnungen schliessen ebenfalls Fehlerquellen ein, da es sich viel leichter ereignen kann, dass eine kleine Probe eine von der Norm abweichende Zahl von Organismen birgt, wie eine grosse, und jede Differenz wird mit der Zahl der Verdünnung vervielfältigt in der Rechnung erscheinen.

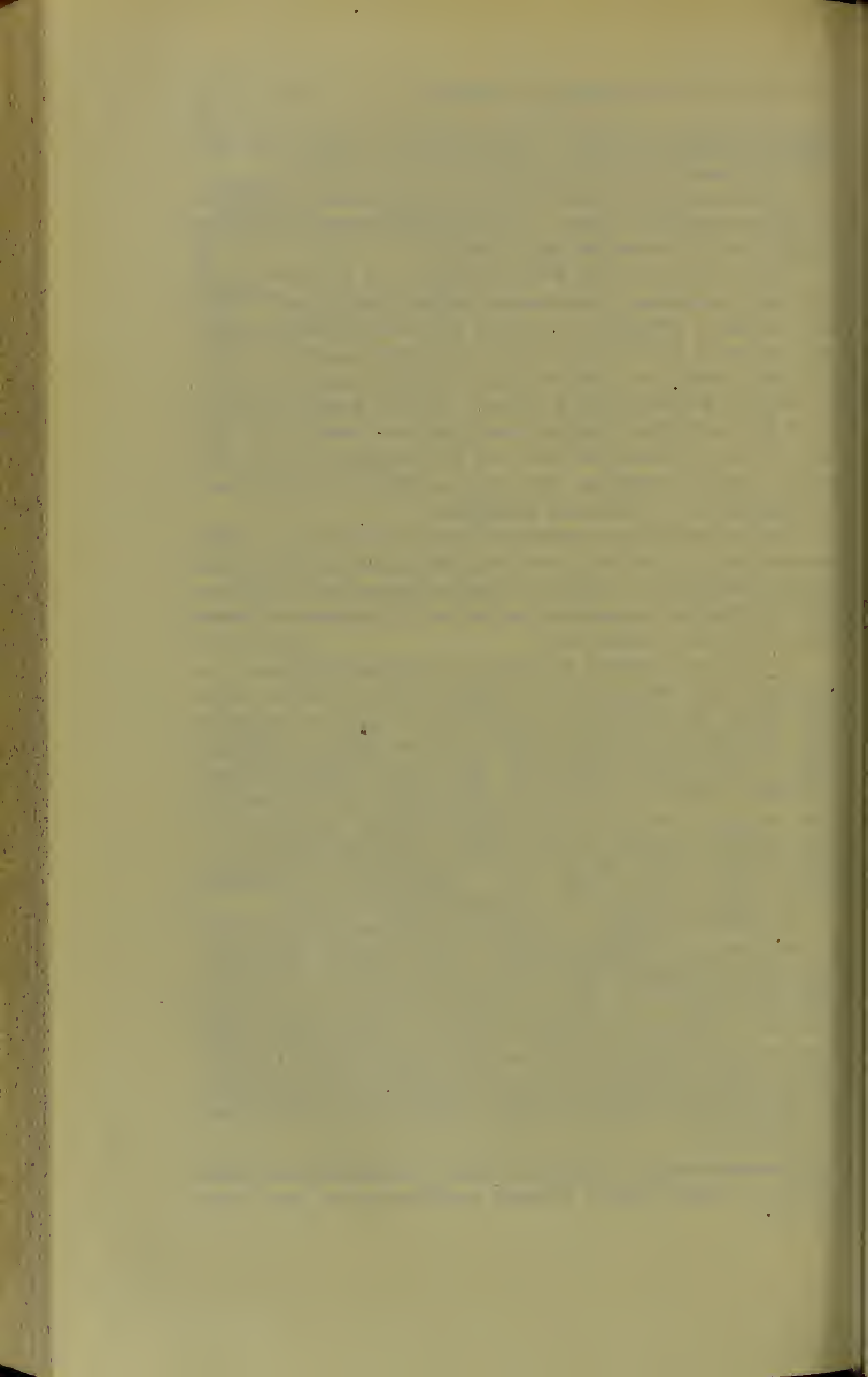
Eine andere, schwerer wiegende Unvollkommenheit der obigen Methode liegt in der Länge der Zeit, welche verstreicht, bis ein Resultat erhalten wird. Wenn zwischen Fragestellung und Antwort vier Wochen vergehen, so ist das eine für hygienische Maassnahmen oft viel zu lange Frist.

Der grösste Nachtheil des Miquel-Fol'schen Verfahrens besteht aber darin, dass es schwer gelingt, mittelst desselben specifische Keime zu entdecken, sofern letztere nicht sehr zahlreich sind. Es würde ein grosser Zufall sein, wenn aus einem Wasser, welches nur wenige Cholerakeime unter vielen anderen Mikroorganismen enthielte, gerade ein Cholerakeim in eines der zur Untersuchung verwendeten 25 Kölbchen geriethe, und somit erkannt würde, während bei Anwendung des Plattenverfahrens ein Cholerabacillus oder Wasservibrio zwischen vielen Hunderten anderer Keime mit Sicherheit aufgefunden werden kann.

Miquel[1]) berichtet noch über ein anderes Verfahren der Untersuchung der Mikroorganismen. Er imprägnirt Papier mit Nährgelose und schüttelt das zu untersuchende Wasser darauf oder taucht das Papier in das Wasser hinein und nimmt es, wenn die Gelose sich vollgesogen hat, wieder heraus, die anklebenden Bakterien kommen dann zum Wachsthum, die eingetrockneten Colonien werden gefärbt und gezählt. Dieses Verfahren bietet gegenüber der Plattenmethode keinen Vorzug; es bedarf daher weiterer Besprechung nicht.

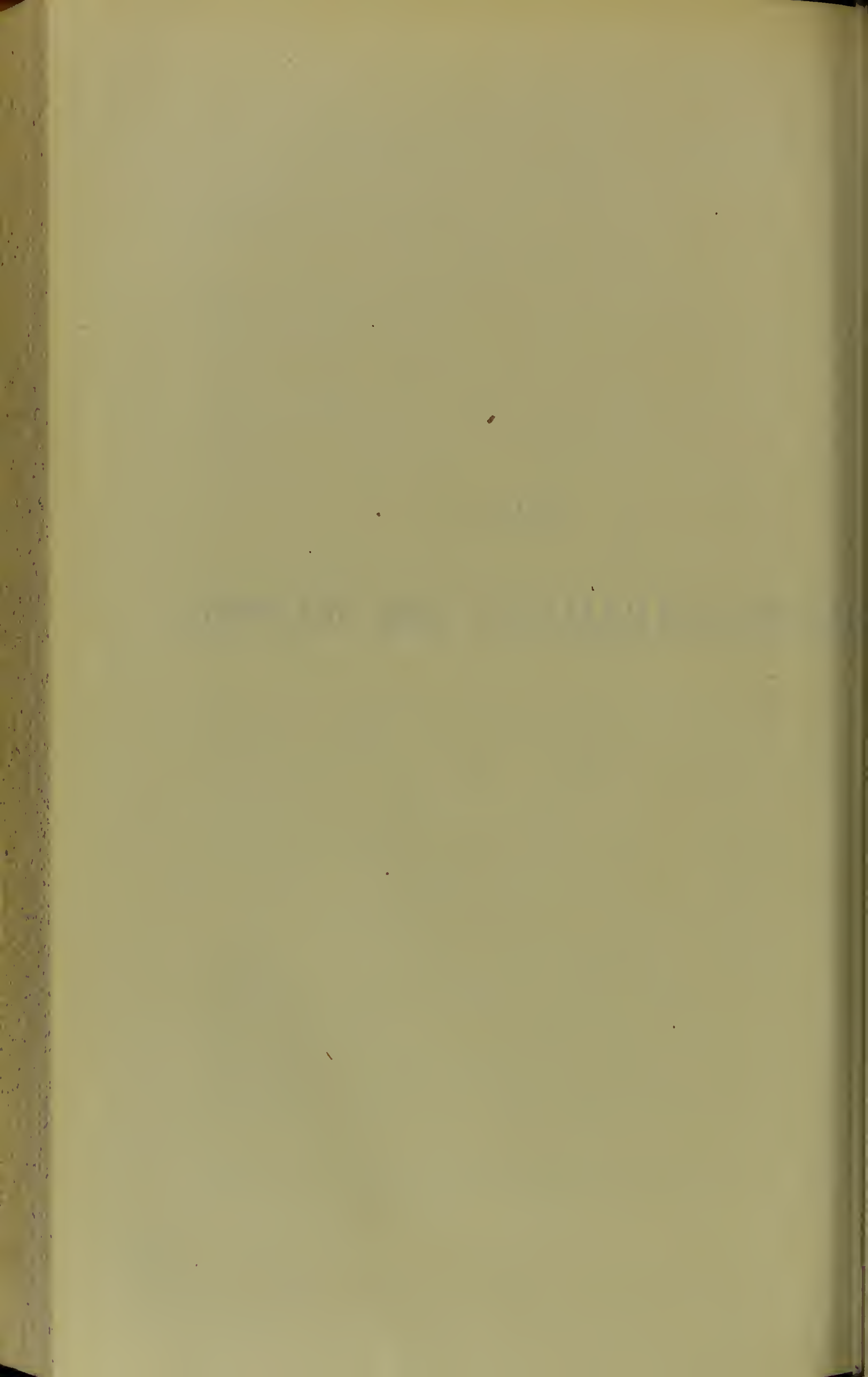
---

[1]) Semaine médicale, 6. Novembre 1884. Des variations horaires des bactéries und Manuel pratique d'Analyse bactériologique des eaux. Paris 1891, p. 81.



III.

IE BEURTHEILUNG DER WÄSSER.



I.

Die Beurtheilung der Genusswässer.

Unter Genusswasser im engeren Wortverstande begreift man dasjenige Wasser, welches zu Trink- und Kochzwecken dient, in weiterem Sinne begreift man auch das Hausgebrauchswasser darunter. Das Hausgebrauchswasser wird hauptsächlich zur Reinigung der Ess- und Trinkgeschirre, der Wäsche und Kleider, sowie des Hauses benutzt; es kommt also mit dem Menschen in unmittelbare Berührung, tritt zu ihm in directe Beziehung und muss daher auch im Grossen und Ganzen dieselben Eigenschaften besitzen, welche wir vom Genusswasser im engeren Sinne verlangen. Zudem ist eine scharfe Trennung zwischen Trinkwasser und Hausgebrauchswasser in der Praxis unmöglich; dahingegen lassen sich die den Betrieben und Industrien dienenden Wässer vom Trink- und Hausgebrauchswasser völlig abtrennen, sie werden als „Betriebswässer“ hier nicht abgehandelt.

Wasser ist das allgemeinste Nahrungsmittel. Eine gute Beschaffenheit der Genusszwecken dienenden Wässer ist daher von höchster Bedeutung.

Von einem Genusswasser ist zu verlangen:

1. dass es keine schädlichen Eigenschaften besitze,
2. dass es so angenehm und appetitlich wie möglich sei.

A. Die Unschädlichkeit der Genusswässer.

Der Genuss eines Trinkwassers, in welches ausgesprochene Gifte oder bei anhaltendem Gebrauch schädlich wirkende Stoffe übergetreten sind, kann zu schweren Intoxicationen führen; ebenso können die verschiedensten Infectionskrankheiten durch das Wasser vermittelt werden, sofern ihre Keime darin enthalten sind.

Demnach muss nach dem alten, in Medicin und Gesundheitspflege herrschenden Grundsatz: „ne nocere“, auch für die Be-

schaffenheit der Trinkwässer als erste und wichtigste Bedingung ihre absolute Unschädlichkeit gefordert werden. Desshalb sind:

Wässer, welche schädlich wirkende Stoffe oder Krankheitserreger enthalten, oder die Möglichkeit bieten, dass derartige Stoffe oder Krankheitserreger hinein gelangen, vom Genuss völlig auszuschliessen, oder erst dann zuzulassen, wenn sie von den eventuell darin enthaltenen schädlich wirkenden Stoffen oder Krankheitskeimen befreit worden sind.

a. Gifte.

Wenn man von absichtlichen Trinkwasser- (Brunnen-) Vergiftungen mit Arsenik und dergl. absieht, kommen von mineralischen Giften im Wesentlichen nur Bleiverbindungen in Frage, welche aus dem Material bleierner Leitungsröhren in das Wasser gelangen können [1]). Im Hinblick auf die ausgeprägten toxischen Eigenschaften der Bleisalze sowie der cumulirenden Eigenschaft des menschlichen Organismus für Blei dürfen im Trinkwasser auch nicht Spuren von Bleiverbindungen enthalten sein. Die strenge Aufrechterhaltung dieser Forderung ist um so berechtigter, als man die für die Lösung von Blei der Leitungsröhren durch Wasser prädisponirenden Momente kennt und in der Lage ist, dem Uebergang von Blei in das Wasser wirksam zu begegnen, indem man zur Leitung eines Wassers, welches freie Kohlensäure und gelösten Sauerstoff enthält, für das System der Zweigleitungen entweder überhaupt keine Bleiröhren verwendet oder dass man, wenn dieselben schon vorhanden sind, nach dem Vorgang der Stadt Dessau den Angriff des Bleies durch das Wasser mittelst kohlensauren Kalkes verhindert. Die Befolgung des Vorschlages, vor dem Gebrauch eines Genusswassers, welches Blei aufzunehmen vermag, jeweils — besonders wenn das Wasser einige Zeit ruhig in den Leitungsröhren gestanden hat — einige Liter bezw. soviel Wasser abzulassen, als in der bleiernen Nebenleitung enthalten war, stellt einen mit grossem Wasserverlust verbundenen Nothbehelf dar, welcher vor Bleiintoxicationen nicht mit voller Sicherheit schützt.

Andere ausgesprochene mineralische Gifte gelangen seltener in natürliche Wässer. Trotz seines allgemeinen Vorkommens in der Natur (vergl. S. 27) wird Arsen doch nur selten in mehr als wie Spuren zu bezeichnenden Mengen in natürlichen Wässern ange-

[1]) Vergl. S. 29 und das nachfolgende Kapitel über die Verunreinigung der Wasserläufe durch Abwässer.

troffen, und schädigende Einflüsse durch den Genuss derartiger Wässer sind nur ganz vereinzelt constatirt worden. Doch können grössere Mengen von arseniger Säure oder Arsensäure, des Weiteren auch Quecksilberverbindungen, schweflige Säure sowie auch einige andere Mineralgifte, von industriellen Abgängen herrührend, in Ausnahmefällen in Betracht kommen. Schwefelwasserstoff, eines der heftigst wirkenden Mineralgifte, tritt in meist minimalen Mengen in manchen Grundwässern auf; der Genuss eines auch nur einigermaassen erhebliche Mengen dieses giftigen Gases enthaltenden Wassers verbietet sich durch seinen ekelerregenden Geruch schon von selbst; ausserdem lässt sich der Schwefelwasserstoff leicht durch Lüftung entfernen.

Dass auch Kupfer und Zink in Genusswässer gelangen können, haben wir Seite 31 näher erläutert. Grössere Mengen von Salzen dieser beiden Metalle können ernstliche Vergiftungserscheinungen hervorrufen, doch handelt es sich bei Trinkwässern (auch künstlichen Mineral- und Luxuswässern), welche Kupfer- oder Zinksalze aus Leitungen oder Apparaten aufgenommen haben, stets um so geringe Mengen, dass Gesundheitsstörungen durch dieselben ausgeschlossen erscheinen und unseres Wissens thatsächlich auch nie beobachtet wurden, wie denn überhaupt weder chronische Kupfer- noch chronische Zinkvergiftungen bis jetzt mit Sicherheit festgestellt worden sind[1]). Man hat insbesondere dem Kupfer bis vor wenigen Jahren stark toxische Eigenschaften zugeschrieben und desshalb einen auch geringen Kupfergehalt in Nahrungsmitteln und Getränken strenge verpönt. Versuche haben aber gezeigt, dass einem 60 kg schweren Menschen bis zu 0,1 g Kupfer pro Tag verabreicht werden kann, ohne dass Gesundheitsstörungen eintreten, wobei es sich als gleichgültig erwies, in welcher Form das Kupfer genommen wurde. Beim Überschreiten dieser Dose traten die Erscheinungen acuter Kupfervergiftungen hervor[2]).

Während der chemische Nachweis mineralischer Gifte im Wasser bei Verwendung hinreichend grosser Mengen Wassers ohne Schwierigkeit und mit vollkommener Sicherheit geführt werden kann, ist die Erkennung toxisch wirkender organischer Substanzen um so schwieriger, als es sich hierbei meist nicht bloss um Gemenge verschiedenartiger und schwer zu trennender Stoffe, sondern auch um in chemischer Beziehung zu wenig scharf charakterisirte Verbindungen und um minimalste Mengen handelt.

---

[1]) Vergl. Kobert, Lehrbuch der Intoxicationen, Stuttgart 1893, S. 284 und 288.

[2]) Siehe: Tschirch, Das Kupfer, Stuttgart 1893, S. 106 und ff. und S. 134.

Man kann die in den natürlichen Wässern auftretenden organischen Bestandtheile — wenn man von den verschiedenartigen und unberechenbaren Verunreinigungen der Gewässer mit gewerblichen oder industriellen Abgängen absieht — im Allgemeinen in die Gruppen der Humussubstanzen und der Fäulnissproducte unterscheiden.

Die Humussubstanzen sind nicht giftig; selbst Wässer, welche relativ grössere Mengen davon enthalten, wirken, auch wenn sie andauernd genossen werden, nicht gesundheitsschädlich. Die an diesen Verbindungen reichen Wässer schmecken eigenartig fade und werden aus diesem Grunde für Genusszwecke, wenn angängig, nicht verwendet.

Was nun die organischen Fäulnissproducte anlangt, so üben die damit verunreinigten Wässer, wie die Erfahrung lehrt, giftige Wirkungen nicht aus.

Man glaubte früher, dass durch Wässer, welche viel organische Substanzen enthielten, Verdauungsstörungen erzeugt werden könnten. Die ärztliche Beobachtung hat indessen diese Annahme nicht gestützt. Fälle von Magenverstimmungen oder von Durchfällen, die auch nur mit Wahrscheinlichkeit auf den Genuss eines an organischen Stoffen reichen Wassers zurückgeführt werden mussten, sind nicht bekannt geworden.

Unter den Zerfallsproducten der organischen Substanzen sind die wichtigsten die Toxine und Toxalbumine. Sie entstehen unter gewissen, allerdings noch nicht genau bekannten Bedingungen bei der Fäulniss, und einige dieser Fäulnissbasen besitzen eine ganz erhebliche Giftigkeit, während andere relativ unschädlich sind.

Die Fäulnissbasen werden erzeugt durch bestimmte Mikroben, aber letztere büssen in verdünnten Medien und ausserhalb des Thierkörpers die Function, Gifte zu bilden, rasch ein, und andererseits sind die erwähnten Fäulnissproducte so labil, dass sie unter dem Einfluss der überall in den oberen Bodenschichten und überall im Wasser enthaltenen Mikroorganismen sehr rasch in Ammoniak und Kohlensäure oder in ungiftige Zwischenproducte zerfallen [1]).

Auch kennt die gesammte ärztliche Erfahrung aller Culturländer kein Beispiel, dass durch im Trinkwasser enthaltene Toxine eine Gesundheitsschädigung hervorgerufen sei.

Kann demnach auch den organischen Substanzen und ihren Abkömmlingen im Wasser, bis jetzt wenigstens, eine directe Gesundheitsschädigung nicht beigemessen werden, so verdient gleichwohl ihre Anwesenheit ernste Beachtung, da sie auf die Infectionsmög-

---

[1]) Vergl. auch S. 20 u. ff.

lichkeit des Wassers hinweisen kann und die Annehmlichkeit und Appetitlichkeit des Wassers wesentlich beeinflusst, zwei Punkte, auf welche später noch ausführlich zurückzukommen ist.

b. Krankheitserreger.

Zur Zeit weiss man noch nicht, wieviel Krankheitskeime unter gegebenen Bedingungen zu einer Infection erforderlich sind. Wahrscheinlich sind in den allermeisten Fällen eine Mehrzahl dazu nothwendig, indessen ist nicht ausgeschlossen, dass unter gewissen Bedingungen auch ein einziger Keim genügt; eine Milzbrandspore z. B., oder ein Cholerabacillus, welcher unbeschädigt den Magen passirt hat, kann im Darm, wenn er der Schädigung der lebenden Zelle nicht ausgesetzt ist, sondern auf ihm zusagendem Speisebrei lagert, sich vermehren und die tödtliche Krankheit bedingen. Andererseits steht fest, dass Wässer, welche pathogene Keime enthalten, auch ohne Schaden genossen werden können. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass der normale Magensaft auf manche Bakterien zerstörend einwirkt, dass eine Anzahl von Personen für gewisse Krankheiten unempfänglich ist, und dass bei der ungleichen Vertheilung der Krankheitskeime im Wasser die gerade genossenen Wassermengen frei von pathogenen Bakterien sein können, um einzusehen, dass der Genuss inficirten Wassers nicht unter allen Umständen Erkrankungen zur Folge haben muss.

Auf die Wirkung der mit dem Wasser eingeführten pathogenen Keime ist auch der Füllungszustand des Magens von Belang. Untersuchungen haben ergeben, dass in einen leeren Magen eingeführte Wassermengen eine Ausscheidung der Magensäfte in nennenswerthem Grade nicht hervorrufen, also die schädigende Einwirkung der Salzsäure nicht zur Geltung kommt, und dass eine beträchtliche Menge des genossenen Wassers rasch in den Darm übertritt; anderentheils vermag viel vorhandener Speisebrei die eingebrachten Bacillen einzuhüllen und vor Schädigung durch den Magensaft zu schützen.

Die Infection ist daher von den verschiedensten Verhältnissen abhängig. Wir müssen aber nicht mit den günstigen, sondern mit den ungünstigen Verhältnissen rechnen und daher jedes Wasser verwerfen, in welchem Krankheitskeime auch in ganz vereinzelten Exemplaren enthalten sind.

Leider bietet indessen der Nachweis der Krankheitskeime in inficirten Wässern manche Schwierigkeiten, auf deren völlige Beseitigung auch in Zukunft kaum gerechnet werden kann.

Die Krankheitskeime sind Einzelwesen, welche in einer grossen Wassermenge vertheilt, und zwar ungleichmässig vertheilt sind. Es

kann sich daher leicht ereignen, dass dieselben in der geringen Wassermenge, welche bakteriologisch überhaupt untersucht werden kann, zufällig nicht vorhanden sind. Zudem ist eine Anzahl von Krankheitskeimen noch unbekannt und die bekannten haben zum Theil wenig ausgesprochene Eigenschaften, so dass es schwer ist, sie mit Sicherheit zu diagnosticiren. Ein fernerer Grund, wesshalb die pathogenen Mikroorganismen selten gefunden werden, liegt darin, dass wir oft mit unseren Untersuchungen zu spät kommen. Die Zeit, welche von der Infection bis zum Ausbruch der Krankheit verstreicht, zusammengenommen mit der Zeit, welche vergeht, bis der Verdacht auf ein bestimmtes Wasser gelenkt worden ist, reicht in vielen Fällen hin, um die pathogenen Mikroorganismen, welche zuweilen nur relativ kurze Zeit im Wasser ausdauern, wieder aus dem Wasser verschwinden zu lassen.

Ueber den directen Nachweis der Krankheitserreger im Wasser ist an dieser Stelle wenig zu sagen.

Die verschiedenen Arten der im Wasser vorkommenden krankheitserregenden Organismen sind im Kapitel VI angegeben, ihre Lebensbedingungen und ihr Nachweis sind in den Kapiteln XIV und XV D. ausgiebig besprochen worden.

Was die Möglichkeit einer Infection durch Wasser angeht, so ist zu bedenken, dass wir uns nach den bislang vorliegenden Erfahrungen alle Erreger von Infectionskrankheiten als belebte Wesen vorzustellen haben, die entweder, wie die meisten der bis jetzt erforschten Krankheitskeime, Bakterien sind, oder ihnen in Grösse und Eigenschaften einigermaassen gleichen und ungefähr dieselbe Widerstandsfähigkeit wie die ausdauernsten bis jetzt bekannten Mikroorganismen besitzen.

Da die meisten Infectionserreger an den Menschen und den menschlichen Verkehr geknüpft sind, so bieten alle diejenigen Wässer die Möglichkeit einer Infection, welche durch Bakterien aus der Nähe der Menschen verunreinigt werden können.

a) Zu diesen Wässern sind die offenen Wässer stark bewohnter und bebauter Gegenden zu rechnen.

In geringem Grade durch den Wind, in viel höherem Grade durch ständige oder zeitweilige Zuflüsse, z. B. durch Waschwasser, Stadtabwasser, durch das von Regengüssen erzeugte Tagewasser etc. werden Massen von Bakterien in die offenen Wässer gespült. Die saprophytischen Bakterien sind, so viel bis jetzt bekannt ist, harmlos, und ihre Anzahl in einem Wasser ist an sich gleichgültig; aber

mit der vermehrten Zufuhr dieser Mikroorganismen steigt auch die Möglichkeit, dass sich darunter pathogene Keime befinden. Das plötzliche Ansteigen der Bakterienzahl eines offenen Wassers zeigt eine Verunreinigung und damit auch häufig eine gesteigerte Infectionsmöglichkeit an.

Für die Grösse der letzteren ergiebt sich ein gewisser Maassstab aus einem Vergleich der während der Verunreinigungen aufgefundenen Bakterienzahl mit der Zahl der unter normalen Verhältnissen in dem betreffenden Wasser vorkommenden Mikroorganismen.

Als offene Wässer sind anzusehen die Wässer der Seen, Flüsse, Bäche, offenen Reservoire, z. B. der Thalsperren, der Cisternen, der Reinwasserbecken der Wasserleitungen, sodann die Wässer der ungefassten Quellen und der nicht oder schlecht gedeckten Brunnen.

Zum Nachweis der Infectionsmöglichkeit dieser Wässer genügt die Berücksichtigung der localen Verhältnisse.

Es ist ganz gleichgültig, ob die bakteriologische Untersuchung bei offenen Wässern ein keimarmes oder keimreiches Wasser, ob die chemische Untersuchung ein in ihrem Sinne reines oder unreines Wasser ergiebt, — liegen die erwähnten Wässer in der Nähe der Heimstätten von Menschen, so können sie im gegebenen Falle Krankheitserreger leicht aufnehmen und dem Menschen vermitteln, daran kann ihre chemische und biologische Qualität nichts ändern.

Die Thatsache „offenes Wasser in bewohnter Gegend" an sich genügt, um ein Wasser als infections-„verdächtig" hinzustellen.

Verdächtige Wässer lassen sich nicht selten in unverdächtige umwandeln. Quellen können gefasst, offene, schlecht construirte Brunnen in oben und seitlich geschlossene verwandelt werden; die offenen Reservoire der Wasserleitungen lassen sich überdecken; Wasseransammlungen, z. B. kleinere Seen oder die hinter Thalsperren aufgesammelten Wässer, lassen sich dadurch schützen, dass man das Niederschlags- oder das tributäre Gebiet einschliesslich der nächsten Umgebung von Menschen und ihren Ausscheidungsproducten frei hält, z. B. auf den Abhängen nur Wald, in den Niederungen nur Wiesen duldet, die mineralischen Dünger erhalten, und die Reservoire von dem menschlichen Verkehr möglichst vollständig abschliesst. Cisternenwasser ist dann gefährlich, wenn das Regenwasser in der Nähe menschlicher Wohnungen aufgefangen wird. Die oft angebrachten Filter vermögen wohl den groben Schmutz abzuhalten, aber nicht das Cisternenwasser keimfrei zu machen.

Will man überhaupt ein an sich verdächtiges Wasser sicher unschädlich machen, so ist das beste Mittel hierzu die Erhitzung. Für die nicht sporenhaltigen Mikroben, also die allermeisten Krankheitserreger, genügt bereits eine fünfzehn Minuten währende Temperaturerhöhung auf 80° C., ein eigentliches Abkochen ist nicht einmal erforderlich, aber jedenfalls sicherer als das blosse Erhitzen auf 80° C., vor Allem desshalb, weil das Sieden leichter erkennbar und leichter controllirbar ist. Im Kleinbetriebe ist diese Methode, Krankheitskeime aus dem Wasser zu entfernen, anwendbar, aber für den Grossbetrieb ist sie bis jetzt viel zu theuer und hat aus diesem Grunde keine Verwendung gefunden.

Das souveräne Mittel, ein „verdächtiges" Wasser in ein brauchbares Genusswasser zu verwandeln, ist zur Zeit noch die Filtration. Man unterscheidet zwischen Kleinfiltern und Centralfiltern. Die ersteren verfolgen den Zweck, das für eine Haushaltung erforderliche Trink- und Hausgebrauchswasser — soweit letzteres nicht durch Erhitzung unschädlich gemacht wird — im Hause selbst keimfrei zu machen. Die bis jetzt verwendeten Filter dieser Art erfüllen ihren Zweck nicht, sondern lassen von vornherein Bakterien durch, sind also unbrauchbar. Keimdicht sind in der ersten Zeit des Betriebes nur einige wenige Filter, darunter die von Chamberland, Berkefeld, Nordtmeier, Pukall, Breyer und Hesse; aber auch diese haben zwei Fehler: 1. werden sie von den Bakterien durchwachsen. Nach den im hygienischen Institute von Gruber-Wien angestellten Untersuchungen wachsen jedoch die pathogenen Keime nicht hindurch, diese sollen vielmehr in dem Wasser als einem schlechten Nährmaterial bald absterben; aber die erwähnten Filter sind sehr zerbrechlich, sie bekommen leicht Spalten und Risse, welche unter dem Schmutzbelag schwer sichtbar ungezählte Mengen von Bakterien in das Filtrat hinein lassen, oder es finden sich von vornherein kleine Fehler in der Filtermasse, welche wunde Stellen für die Filtration darstellen und viele Bakterien durchlassen; daher muss jedes dieser Filter vor seinem Gebrauch und von Zeit zu Zeit während desselben bakteriologisch geprüft werden; 2. nimmt die Quantität des Filtrats sehr bald beträchtlich ab. Nach Untersuchungen, die ausser an anderen Stellen in grösserem Maassstabe mit dem Berkefeld-Filter im Nahrungsmittel-Untersuchungsamt der Stadt Breslau [1]) angestellt worden sind, verminderte sich die Filtrationsgeschwindigkeit zuerst erheblich, dann langsam. Nach einigen Tagen Gebrauchs dauerte es zehn bis fünfzehn Minuten, ehe eine Filter-

1) Bernhard Fischer, Jahresbericht 1893, Breslau.

Tabellarische Zusammenstellung der für die Unterscheidung wichtigen Eigenschaften einiger pathogener Mikroorganismen.

Name	Färbung	Mikroskopisches Bild		Geisseln und Sporen	Cultur										Gasentwickelung		Thierexperimente
		gefärbtes Präparat	hängender Tropfen		in Gelatine		auf Agarplatte	auf Blutserum	in Peptonkochsalzwasser, Nitroso-Indolreaction	in Milch	auf mineralischer Nährflüssigkeit	auf Fleischbrei	auf Kartoffeln	Lackmusmolke			
					Stich	Platte											
Typhusbacillen.	Am besten mit Carbolfuchsin (S. 657), welches um die Hälfte mit Wasser verdünnt ist; nehmen die gewöhnlichen Anilinfarben nicht so intensiv an, wie die meisten ähnlichen Organismen, und färben sich nicht nach der Gram'schen Methode. Die Färbung ist nicht immer ganz gleichmässig, hier und da bleiben in der Mitte helle ungefärbte Stellen.	Kurze, gerade, nicht eckige Bacillen, ungefähr $1/3$ so lang als der Durchmesser eines rothen Blutkörperchens, die Breite beträgt ungefähr $1/4$ bis $1/3$ der Länge, oft sind zwei und mehrere zu Fäden vereint. Siehe Taf. III, Fig. 33.	18 Stunden alte Agarcultur: Selbständige, bei Zimmertemperatur nicht sehr lebhafte, bei Brüttemperatur (37°) lebhafte Bewegung. Die Fäden haben Schlangenbewegungen. Das beste Beobachtungsterrain ist der Rand des Tropfens.	18 Stunden alte Agarcultur: Die kürzesten Bacillen besitzen, an der ganzen Oberfläche vertheilt, gewöhnlich 8 bis 12 Cilien, Doppelstäbchen 16 bis 24; liegen mehrere Bacillen zusammen, so zeigt sich ein Gewirr von Cilien. Nicht selten finden sich nur 4 bis 6 Geisseln. Sporen fehlen.	Auf der Oberfläche grauweissliche, durchscheinende, die Gelatine nicht verflüssigende Ausbreitung. Der Impfstich bildet eine graue Linie, welche sich später oft bräunt.	Die Bacillen bilden, wenn sie nicht zu dicht gesäet sind und in der Gelatine liegen, leicht gelbbräunliche, streifig erscheinende, glattrandige Colonien. Sofern sie an der Oberfläche der Gelatine liegen, verbreiten sie sich auf geringe Entfernung hin und stellen graue, durchscheinende, leicht streifige Flächenausbreitungen dar. Sie verflüssigen die Gelatine nie, erreichen ihre volle Grösse zwischen dem vierten und achten Tage. S. Taf. IX, Fig. 78 a, b, c und 79.	Die grauweisslichen Colonien bieten nichts Charakteristisches.	Es entsteht ein grauweisslicher, etwas durchscheinender, das Substrat nicht verflüssigender, üppig wachsender Belag. Die Bacillen erscheinen, auf Blutserum gezüchtet, etwas kleiner als gewöhnlich.	In 3 Proc. Peptonwasser (s. S. 661) tritt Indolreaction auch bei Zusatz von Kaliumnitrit und Schwefelsäure nicht ein (s. S. 698).	Bringt sterilisirte Milch unter geringer Säuerung niemals zur Gerinnung.	Keine Vermehrung, die Flüssigkeit bleibt klar (s. S. 662 u. 696).	Erzeugt keinen üblen Geruch (s. S. 698).	Nach etwa 24 Stunden zeigt die Kartoffel makroskopisch ein gleichmässiges, feuchtes, mattglänzendes Aussehen; beim Ueberstreichen mit der Platinnadel fühlt man eine glatte, resistente Haut. Letztere besteht nur aus Typhusbacillen, welche zum Theil zu Fäden ausgewachsen sind. Auf einigen Kartoffeln bildet sich eine blassgraue oder gelbliche Cultur. Ueberimpfung auf Kartoffeln anderer Art lässt das charakteristische Wachsthum zu Tage treten.	Gebraucht zur Neutralisation der in 10 Tagen im Brütapparat entwickelten Säure 2 bis 3 Procent $1/10$ Normalnatronlauge (s. S. 698).	In U-Röhren, mit sterilem Fleischwasser gefüllt, entsteht keine Gasentwickelung bei Brüttemperatur (s. S. 697).	In Röhrchen, mit Traubenzuckeragar tief eingestochen oder überschüttet, erzeugen Typhusbacillen kein Gas bei Brüttemperatur.	Inficirt Thiere nicht; aber durch grosse Dosen (subkutan oder intraabdominell) lassen sich Thiere vergiften. Thierversuche sind zur Zeit überflüssig zur Diagnose.
Bakterium coli commune.	Färbt sich leicht mit allen Anilinfarben; nimmt die Gram'sche Färbung ebenfalls nicht an.	Die Bacillen sind meistens etwas kürzer, dicker, also plumper als die Typhusbacillen. Die Fäden sind gewöhnlich kürzer.	18 Stunden alte Agarcultur: Die Bewegung ist gewöhnlich weniger lebhaft, oft fehlt sie oder ist minimal, sie kann aber auch der der Typhusbacillen gleich sein.	18 Stunden alte Agarcultur: Die Geisseln sind gewöhnlich weniger zahlreich, 4 bis 6, und kürzer als die der Typhusbacillen, jedoch besitzen manche Präparate oft eine grössere Anzahl von Bacillen mit 8 bis 12, und zwar gut entwickelten Cilien. Die Geisseln sind also zur Differentialdiagnose nur mit grosser Vorsicht zu verwenden. Sporen fehlen.	Auf der Oberfläche grauweissliche, die Gelatine nicht verflüssigende Ausbreitung. Der Impfstich bildet eine graue Linie, welche sich später oft bräunt, nur ist das Wachsthum schneller und üppiger, die Auflagerung dicker als beim Typhus.	Aehnlich wie beim Typhus, nur sind meistens die Colonien gröber, dunkler, weniger streifig, zudem ist das Wachsthum rascher und üppiger.	Die grauweisslichen Colonien bieten nichts Charakteristisches, sind gewöhnlich üppiger gewachsen als die Typhusbacillen.	Vom Typhus nicht wesentlich verschieden, nur noch üppiger.	Meistens tritt darin nach zwei- bis viertägigem Wachsthum eine deutliche rosa Färbung nach Zusatz von Kaliumnitrit u. Schwefelsäure auf. Einige Arten oder Varietäten geben indessen die Reaction nicht.	In einem bis mehreren Tagen ist die Milch geronnen unter starker Säuerung.	Die trübe gewordene Flüssigkeit birgt die stark vermehrten Bacterien.	Erzeugt üblen Geruch.	Bilden grauweisse, graue, grüngelbe oder grüngelbliche Beläge, hier und da jedoch wachsen sie auch wie die Typhusbacillen. Nicht selten verbreiten sie einen unangenehmen Geruch, was der Typhus nicht thut.	Gebraucht zur Neutralisation der in 10 Tagen im Brütapparat entwickelten Säure 7 bis 8 Procent $1/10$ Normalnatronlauge.	In U-Röhrchen, mit sterilem Fleischwasser gefüllt, entsteht schon nach 24 Stunden deutliche Gasentwickelung bei Brüttemperatur.	In Röhrchen, mit Traubenzuckeragar tief eingestochen oder überschüttet, erzeugen die Colibacillen, in 2 × 24 Stunden bei 37° gehalten, deutliche Gasblasen.	Schwankt von hoher Virulenz bis zur völligen Ungiftigkeit.
Cholerabacillen.	Am besten durch wässerige dünne Fuchsinlösung oder durch um die Hälfte verdünnte Carbolfuchsinlösung oder durch Victoriablaulösung; färben sich nicht nach der Gram'schen Methode.	Kleine schlanke, an den Enden nicht zugespitzte, gekrümmte, kommaförmige oder wie Kümmelsamen aussehende Bacillen. Bilden zu zweien oder mehreren zusammenliegend ∼ oder Schraubenformen (Spirillen); sind $2/3$ so lang wie Tuberkelbacillen. Je nach dem Nährmaterial und dem Alter ist die Krümmung mehr oder weniger deutlich. Taf. III, Fig. 34 a.	Die einzelnen Bacillen leicht beweglich, tanzend, wie ein Mückenschwarm. Die Spirillen haben ruhigere Bewegungen. Taf. III, Fig. 34 b.	Besitzen gewöhnlich eine, zuweilen auch zwei, selbst drei endständige Geisseln. Sporen fehlen.	Verflüssigen ziemlich langsam; zu oberst ist die Verflüssigung am bedeutendsten, nimmt dann trichterförmig ab und der untere Theil des Impfstichs bleibt als dünner weisser Faden noch mehrere Tage bestehen. Die verflüssigte Partie verdunstet zum Theil, so dass, quer gesehen, eine Luftblase in dem oberen Theil der Gelatine zu sein scheint. Taf. VIII, Fig. 77 a u. c.	Die oberflächlichen Colonien dehnen sich wenig in der Fläche aus, dahingegen sinken sie allmählich in die Gelatine ein und bewirken dadurch eine trichterförmige Vertiefung. Bei 100facher Vergrösserung erscheint die Colonie glashell bis leicht gelb-röthlich, wie aus gestossenem Glase bestehend. Der Rand ist nicht scharf, sondern höckerig, ebenso wie die Oberfläche. Sobald die Colonie etwas eingesunken ist, erscheint als optischer Ausdruck dafür ein Lichthof. Hier und da zeigt sich eine drehende oder wälzende Bewegung in der Colonie. Nur selten werden die Colonien grösser als 3 bis 4 mm im Durchmesser. Taf. IX, Fig. 80 a, b, c, 81, 82, 83. Die tief liegenden Colonien zeigen schon früh eine unregelmässige, wellig-höckerige Oberfläche, erinnern also an eine Maulbeere. Entweder sind sie grob granulirt oder haben starke, dunkle mit hellen Lichtreflexen durchsetzte Windungen.	Die oberflächlich liegenden Colonien sind eigenthümlich hellgrau bis hellgraubraun u. durchscheinend, die tief liegenden Colonien sind in der überwiegenden Anzahl leicht stahlblau, glänzend, durchscheinend, klein.	Wachsen kräftig auf Blutserum und verflüssigen dasselbe.	Wachsen bei Brütwärme gut, trüben die Nährlösung und werden in grossen Mengen an der Oberfläche der Flüssigkeit angetroffen, meistens in Gestalt eines Häutchens. Sie bilden sowohl Indol als Nitrite. Die 24 Stunden alte 1 Procent Peptonkochsalzlösung färbt sich daher auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure rosaroth.				Wachsen auf der in gewöhnlicher Weise gekochten Kartoffel bei hoher Lufttemperatur oder im Brütofen schwach als meistens gelbbrauner Belag, welcher heller erscheint als der des Rotzes. Auf Kartoffelstückchen, die in dreiprocentiger Kochsalzlösung gekocht sind, wachsen sie als zimmtbrauner bis braunrother Belag, und zwar schon bei Zimmertemperatur.				Meerschweinchen sterben, wenn ihnen 1,5 bis 2 mg Agarreincultur in die Bauchhöhle gespritzt wird (siehe Seite 699), oder wenn ihnen Cultur in den Zwölffingerdarm gebracht wird, oder wenn, nach Alkalisirung des Magens und Ruhigstellung des Darmes durch Injection von Opiumtinctur in die Bauchhöhle, Cholerabakterien verfüttert werden, unter den Seite 700 beschriebenen Symptomen (s. S. 699 u. 712).
Milzbrandbacillen.	Färben sich gut mit Anilinfarben und nach der Gram'schen Methode.	Grosse kräftige Bacillen mit scharfen Ecken. Die einzelnen Bacillen sehen daher aus wie abgehackt, sind oft zu zweien, aber auch zu vielen in Fäden vereint. Im Alter oder bei schlechter Ernährung werden die Bacillen geschwollen, unförmlich und färben sich nur noch theilweise. Taf. III, Fig. 82.	Bewegungslos zu Fäden auswachsend.	Cilien fehlen. Die Sporen sind endogen. Bei ungefärbten Präparaten sieht man sie als helle, leuchtende, ovale Körperchen in den etwas abgeblassten Bacillen. Bei gewöhnlicher Färbung nimmt die Spore Farbe nicht an, sie erscheint also auch in gefärbten Präparaten als hellglänzender Körper. Schlecht färbbare Stellen in alten Bacillen dürfen nicht mit Sporen verwechselt werden. Die Sporenbildung tritt erst ein bei einer Temperatur von 18° und lässt sich rasch erzielen, wenn man Milzbrandculturen auf Agargallerte in den Brütapparat bringt. Die Lebensdauer der Sporen erstreckt sich, trocken aufbewahrt, auf viele Jahre. Bei der Keimung durchbricht das auswachsende Stäbchen die Sporenmembran an dem einen Pole der Spore.	Vom Stichcanal aus wachsen Fäden horizontal in die Gelatine hinein, dann erst zeigt sich Verflüssigung (diese Fädenbildung ist besonders schön in fünfprocentiger Gelatine).	Verflüssigende Colonien mit Fadenbildung; im Centrum wirre, am Rande etwas regelmässiger gewellte, oft in Zügen angeordnete Fäden.	Bildet auf Agar eine fast weisse bis grauweisse Masse, deren Oberfläche nicht eben, sondern mit ganz feinen Bälkchen überzogen zu sein scheint. Vom Stichcanal aus tritt ein Eindringen in den Nähragar nicht ein.	Grauweiss, verflüssigend.					Bildet einen weissgrauen Belag, welcher ziemlich schnell wächst.				Tödtet Mäuse (innerh. 24 Stunden), ebenso Meerschweinchen, Kaninchen etc. Die Bacillen finden sich in den Gefässen, Lungencapillaren, Nieren, Milz, Leber etc. zahlreich, während im Herzblut oft nur wenige sind.



kerze zwei Liter Wasser lieferte. Auskochen oder Abbürsten stellte die ursprüngliche Filtrationsgeschwindigkeit ungefähr wieder her.

Obschon mittelst Kleinfiltern eine einzelne gut geleitete Haushaltung mit, wenn auch nicht keimfreiem, so doch von pathogenen Keimen freiem Wasser versorgt werden kann, so ist die Versorgung einer Stadt mittelst Hausfiltern eine Unmöglichkeit. Für Städte bleibt nur die centrale Filtration, welche zur Zeit fast allein in Gestalt der „Sandfiltration" in Anwendung gezogen wird.

Die frühere Auffassung, dass gut betriebene Sandfilter alle Bakterien zurückhielten, ist irrig, es dringen vielmehr aufgebrachte Bakterien mit dem Wasser hindurch. Ihre Zahl ist verschieden, sie schwankte in den Piefke'schen Versuchen zwischen 1:386 und 1:28500.

Im Kaiserlichen Gesundheitsamt zu Berlin ist von einer Commission von Hygienikern und Wassertechnikern der Satz aufgestellt worden: im Cubikcentimeter des Filtrats sollen — im Allgemeinen — nicht mehr als 100 Bakterien vorhanden sein, eine Zahl, welche bei gut angelegten und gut betriebenen Filtern nicht oft überschritten zu werden braucht, obgleich gern zugegeben werden soll, dass sie für gewisse Zeiten und an gewissen Orten zu niedrig gegriffen sein mag; indessen ist das doch immer eine Ausnahme von der Regel. Von den 100 Bakterien sind nur ein Theil direct durchgedrungen, ein anderer Theil entstammt den unteren Filterschichten, den Kanälen u. s. w.; somit ist die Wahrscheinlichkeit recht gering, dass pathogene Bakterien unter den 100 Bakterien enthalten sind. Diese „Grenzzahl" im wahren Sinne des Wortes, wesentlich zu erhöhen, was von Seiten der Wassertechnik als eine bedeutende Erleichterung angesehen worden wäre, ging, vom gesundheitlichen Standpunkte aus, nicht an, weil selbst durch filtrirtes Wasser mehrfach Epidemien verbreitet sind. Es sei erinnert an die Cholera in Nietleben und Stettin, sowie die kleine Winterepidemie 1892/93 in Altona, an die Typhusepidemie von Berlin 1889 u. s. w. Die Filtration verdächtiger Wässer durch Sand gewährt also nur einen relativen Schutz, und es ist Sache der Leitung der Filterwerke, denselben möglichst dem absoluten zu nähern.

Zur Controlle der Leistungen der Filterwerke dient die bakteriologische Untersuchung.

Das Wasser wird auf dem Wege durch die keimreichen Sandschichten auch chemisch verändert, vor Allem wird ein Theil der organischen Substanz oxydirt; aber die chemischen Processe sind, wie z. B. die Untersuchungen von Proskauer lehren, geringwerthig

und sie treffen nicht den Kern der Sache, die Veränderung der Menge der Bakterien.

Die bakteriologische Untersuchung muss sich auf das Filtrat jedes einzelnen Filters erstrecken. Die Untersuchung des Mischwassers allein genügt nicht: wenn sechs Filter gut, ein Filter schlecht filtrirt, so braucht sich dieser Fehler in der Bakterienzahl des Gesammtwassers nicht bemerkbar zu machen, während die Untersuchung des einzelnen Filters Aufschluss giebt.

Hier möge hinzugefügt sein, dass nach den „Grundsätzen für die Reinigung von Oberflächenwässern durch Sandfiltration zu Zeiten der Choleragefahr“ [1]), welche von jener eben erwähnten Commission in Berlin im Januar 1894 aufgestellt sind, die tägliche bakteriologische Prüfung des Filtrats jeden Filters anempfohlen wird. Ein Filtrat mit mehr als 100 Bakterien im Cubikcentimeter sei vom Gebrauch auszuschliessen; bei nicht nur vorübergehender Lieferung ungenügenden Filtrats soll das Filter ausgeschaltet, der Fehler gehoben werden; wie jedes Filter eine Einrichtung haben muss, um sein Reinwasser gesondert entnehmen zu können, so soll es auch gesondert abgesperrt, von seinem Filtrat befreit und völlig entleert werden können. Da unmittelbar nach vollzogener Reinigung des Filters, d. h. Abhebung der Schlammschicht und der 1 bis 2 obersten Centimeter des Sandes, sowie nach Ergänzung der höchstens bis auf 30 cm abzutragenden Sandschicht das Filtrat minderwerthig ist, so soll es, soweit die Durchführung des Betriebes das irgend gestattet, fortlaufen lassen werden, bis die normale Keimzahl erreicht ist. Die Filterfläche sei reichlich bemessen, die Filtrationsschnelligkeit eine mässige und für jedes einzelne Filter einstellbare, vor plötzlichen Schwankungen oder Unterbrechungen gesicherte. Jedes Filter für sich muss in Bezug auf Durchfluss, Ueberdruck und Beschaffenheit des Filtrats controllirbar und von unten her mit filtrirtem Wasser füllbar sein. Verschiedenheiten im Wasserstand des Reinwasserbehälters dürfen keine Wirkung auf die Filter zulassen. Der Filtrationsdruck darf nie so gross werden, dass Durchbrüche der obersten Filterschicht eintreten können. Die Grenze, bis zu welcher der Ueberdruck ohne Beeinträchtigung des Filters gesteigert werden darf, ist für jedes Werk durch bakteriologische Untersuchung zu ermitteln. Die Filter sollen so construirt sein, dass jeder Theil ihrer Fläche möglichst gleichmässig wirkt. Wände, Boden, Luftschächte etc. sind wasserdicht herzustellen. Besondere Bedeutung für die Filtration haben neben der Schlammschicht die obersten Centimeter der

---

[1]) Veröff. d. Kais. Ges. Amtes 1894, No. 8, S. 114.

Sandschicht, bei Neufüllung eines Filters sollen sie daher zunächst abgehoben und dann nach Ergänzung der Füllung wieder oben aufgebracht werden. —

b) Quellen und Brunnen bieten dann die Möglichkeit einer Infection, wenn sie, in stark bewohnter und bebauter Gegend gelegen, entweder von einem Wasser gespeist werden, welches selbst Mikroorganismen enthält, oder wenn sie aus den oberen Bodenschichten, beziehungsweise von der Erdoberfläche her Mikroorganismen aus der Nähe des Menschen zugeführt erhalten.

Im Allgemeinen darf man das Grundwasser und den Boden in einer gewissen Tiefe, meistens von etwa vier Metern an, als keimfrei betrachten; nur an einzelnen ungünstig situirten Stellen wird das Grundwasser in dieser Tiefe Bakterien enthalten. Daher liegt die Annahme nahe, dass die Bakterien den Brunnen und Quellen öfter von oben her durch unreine Zuflüsse, als durch das Grundwasser zugeführt werden.

Ueber den directen Nachweis des Keimgehaltes des Grundwassers ist in dem Capitel XV, C. „Entnahme" gesprochen, dort ist auch bereits gesagt, dass man nicht immer die directe Untersuchung anwenden könne, und man daher sein Urtheil nicht selten auf Schlüsse gründen müsse.

Die in einem Quellwasser vorkommenden Bakterien können in dasselbe entweder durch ungenügende Bodenfiltration bezw. durch naheliegende Ritzen und Spalten im Gestein eingedrungen sein, oder sie entstammen den dicht vor der Mündung durchströmten oberen Erdschichten. Die letzteren Verunreinigungen lassen sich durch eine gut angelegte, tiefe Fassung vermeiden; jedoch siedeln sich auch in den Fassungen Mikroorganismen an, welche beim Bau der Fassungen dorthin gelangen, sich vermehren und sich dem Wasser in der Regel allerdings nur in geringer Zahl beimischen.

Die vorsichtig entnommene Probe muss beim Fehlen unreiner Zuflüsse keimfrei sein. Werden etwa drei bis fünf oder acht Bakterien im Cubikcentimeter Wasser gefunden, so sind dieselben gewöhnlich auf Fehler in der meistens nicht ganz leichten Entnahme zurückzuführen.

Gelingt es nicht, das Wasser frei von jeder äusseren Beeinflussung im Moment des Heraustrittes zu fassen, so gilt der Satz:

Quellen, welche gut gefasst sind und welche weder unreine Zuflüsse zugeführt bekommen, noch die Bakterien den oberen Bodenschichten entnehmen, enthalten gewöhnlich nicht mehr als höchstens 50 Mikroorganismen im Cubikcentimeter Wasser.

Den Nachweis, dass die geringe Zahl von etwa 50 Keimen den Fassungen entspringt, den Nachweis, dass die Quelle gut gefasst ist und dass sie, soweit erkennbar, keine fremden Zuflüsse erhält, muss in der Hauptsache die Besichtigung der Oertlichkeit liefern; die bakteriologische und chemische Untersuchung ergeben über eine geringe eintretende Verunreinigung, welche naturgemäss in dem strömenden Wasser stark verdünnt wird, nur selten einen Anhalt.

Wie weit Quellen von Schmutzstätten und menschlichen Ansiedelungen entfernt sein sollen, lässt sich nur nach sorgfältigster Abschätzung der örtlichen Verhältnisse und auch da nur selten und ungefähr angeben. Vor Allem kommt in Betracht die Richtung und Höhenlage des Grundwasserstromes und der kleinen Quellströme, die Raschheit der Wasserbewegung, die Homogenität der Poren u. dergl.; grössere Verunreinigungen werden durch die chemische Analyse angezeigt, kleine indessen nicht; die bakteriologische Untersuchung giebt ebenfalls sehr geringe Auskunft, eine vermehrte Bakterienzahl kann ja einer ganz ungefährlichen Gegend entstammen, so dass sich oft die Beantwortung der gestellten Frage recht schwierig gestaltet.

Ueber die Möglichkeit des Hineingelangens von Keimen mit dem Grundwasser in die Brunnen entscheidet am sichersten der Versuch (siehe Capitel XV, C, Entnahme); wenn dieser nicht angängig ist, oder wenn man sich über den Eintritt von Keimen von der Oberfläche her oder aus den oberflächlichen Bodenschichten unterrichten will, dann gewährt die Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse in erster Linie die Entscheidung.

Man muss sich ein Urtheil zu verschaffen suchen über Art, Tiefe und Lage der undurchlässigen Schicht und der übergelagerten Schichten, man muss untersuchen, wie tief der Humus hinabreicht, ob die oberen Bodenlagen umgearbeitet worden sind, und was gewachsener, was aufgeschütteter Boden ist; ferner ist die Durchlässigkeit der tiefer liegenden Schichten, der Stand und die Schwankungen des Grundwassers, sowie seine Strömungsrichtung zu ermitteln. Weiter ist in Rücksicht zu ziehen, ob in der Nähe sich Quellen der Verunreinigung, z. B. Kothgruben, unreine Hofräume u. s. w. finden, welche bis in die vielleicht weitporige, lockere Grundwasserzone (Kieslager) oder bis in ihre unmittelbare Nähe hinabreichen. Nach diesen und ähnlichen örtlichen Befunden lässt sich auf keimfreies oder keimhaltiges Grundwasser schliessen.

Sollen die Schmutzstätten das Wasser nicht beeinflussen, so muss ihre Entfernung von dem Brunnen dann sehr gross sein, wenn der Boden Spalten und Risse oder weite offene Poren enthält, in welchen das Grundwasser sich lebhaft bewegt; hierbei gilt allerdings die Voraussetzung, dass die Strömung auf den Brunnen hin gerichtet sei. Ist aber der Boden engporig und vor Allem gleichmässig in seiner Porengrösse und ist ferner die Grundwasserströmung gering, dann scheint schon für einen gewöhnlichen Hausbrunnen eine zwischengelagerte Schicht von etwa 10 m Stärke (Kurth) die Gefahr einer Infection durch das Grundwasser auszuschliessen. Wird allerdings ein Brunnen intensiv in Anspruch genommen, z. B. bei Centralversorgungen, so ist wegen des rascheren Wasserzuflusses diese Entfernung vielleicht nicht ausreichend. Abschliessende Beobachtungen darüber liegen zur Zeit nicht vor.

Die Möglichkeit des Eindringens von Verunreinigungen von oben oder von der Seite her ergiebt die Besichtigung des Brunnens selbst.

Leider sind die ganz überwiegende Mehrzahl aller Brunnen so construirt, dass sie die Möglichkeit einer Infection nicht ausschliessen.

Wir haben bereits gesagt, dass die Wässer offener Brunnen den Oberflächenwässern gleich zu stellen, also von vorn herein als verdächtig zu bezeichnen sind. Die übrigen Brunnen sind meistens mit undichten Deckeln geschlossen, gewöhnlich steht auch die Pumpe auf dem Brunnen selbst, und dort, wo das Saugerohr den Brunnendeckel durchsetzt, ist eine weite Oeffnung. Die Brunnenwände sind aus durchlässigen Steinen, jedenfalls mit durchlässigen Fugen gemauert. Alles Wasser, was in der Umgegend des Brunnens niedergeht, wird naturgemäss nach der Seite des geringsten Widerstandes, also zum Brunnenkessel hin fliessen, und auf diesem Wege die Bakterien der obersten Bodenschichten, und damit eventuell pathogene Keime, mitnehmen. In dem Brunnen erkennt man an den dunklen Schmutzstreifen, der Nässe und den Vegetationen den Eintritt der Oberflächenwässer.

Jedoch sind nicht alle Wässer, die von oben oder von der Seite her in durchlässige Brunnen hineinlaufen, gefährlich, sondern nur diejenigen, welche *aus der Nähe des Menschen stammen und mit pathogenen Keimen beladen sein können.* Sind nun schlecht construirte Brunnen so gelegen, dass dies nicht zu fürchten ist, liegt z. B. ein Brunnen abseits vom Verkehr, wird in seiner Nähe nicht mit Fäcalstoffen gedüngt, an ihm nicht gewaschen, sind Kothgruben u. s. w. nicht vorhanden, oder steht die Pumpe so, dass das Ab- bezw. Waschwasser nicht in den Brunnen hineinlaufen

kann, dann ist durch die örtlichen Verhältnisse eine Gefahr ausgeschlossen. Genaue Maasse, wie weit von dem Brunnen entfernt nicht mit menschlichen Fäcalien gedüngt, nicht Wäsche gewaschen werden soll, lassen sich nicht angeben, doch dürfte nach der Analogie der Verbreitung der Bakterien im Grundwasser (Kurth) auch hier für Hausbrunnen mit gewöhnlichem Betriebe und bei gleichmässiger Porengrösse des Erdreichs eine Entfernung von 10 m Radius genügen. Bei Centralversorgungen muss die Entfernung grösser sein. Pfuhl verlangt etwa 50 m, doch ist diese Zahl willkürlich und kann nur als ein vorläufiger Anhalt dienen.

Zu den gefährlichsten Wässern gehören die Waschwässer, weil an der Leibwäsche die verschiedensten pathogenen Keime haften. Wird Wäsche in der Nähe der Brunnen gespült, so liegt die Gefahr vor, dass direct oder indirect die Krankheitserreger in der kürzesten Zeit, also auch in lebendem Zustande in das Trinkwasser gelangen.

Ist ein Brunnen in gefährdeter Lage schlecht eingedeckt, nicht wasserdicht gemauert, so ist die Möglichkeit einer Infection gegeben, daran ändert auch eine gute oder schlechte chemische und bakteriologische Beschaffenheit nichts. Die bakteriologische Untersuchung kann nur die Art und Anzahl der gerade anwesenden Bakterien angeben, sie sagt aber nichts darüber aus, ob nicht bei Gelegenheit mehr und andere Keime hineingelangen. Starke Regengüsse, die Nähe von Schmutzstätten, Tümpeln, Unrathgruben u. s. w. können temporär den Keimgehalt wesentlich beeinflussen.

In einwandsfreier Weise lässt sich zuweilen die Verbindung eines Brunnenkessels mit der Erdoberfläche durch die mikroskopische Untersuchung des Schlammes des Brunnens erweisen.

Finden sich dort geformte Bestandtheile, welche dem Haushalte des Menschen in der weitesten Bedeutung entstammen, z. B. Fäcalreste, in erster Linie also mit Gallenfarbstoff imprägnirte Fleischstückchen oder Reste gekochter Stärkekörnchen oder Theilchen von Cerealien, Partikel von Kartoffelschalen, Woll-, Leinen- oder Baumwollfasern, so ist der Brunnen vor dem Eindringen von Verunreinigungen und somit auch von Krankheitserregern nicht genügend geschützt.

Die chemische Untersuchung giebt den Gehalt des Wassers an gelösten Stoffen an; nun ist sehr wohl möglich, dass das eigentliche Brunnenwasser, das Grundwasser, chemisch gut ist, z. B. keine Spur von Stadtlauge enthält; wird aber inficirte Wäsche am Brunnen gespült und läuft das Spülwasser in den Brunnen zurück, so ändert sich dadurch die chemische Beschaffenheit der Gesammtwassermasse

keineswegs. Dringt, um ein anderes Beispiel zu wählen, aus einer undichten Grube — und die allermeisten Gruben sind undicht — bei einem gewissen Hochstand der Jauche etwas davon in den Brunnen ein, so würde kurz vorher und einige Zeit nachher das beste und reinste Wasser gefunden werden; trotzdem können mit der Jauche unzählbare Mengen von Krankheitskeimen zuströmen.

Früher glaubte man, viele Bakterienindividuen und -arten sprächen für eine Infectionsmöglichkeit oder -wahrscheinlichkeit; waren neben den Mikroorganismen noch reichlich organische Substanzen, Salpetersäure oder gar salpetrige Säure bezw. Ammoniak vorhanden, dann erschien die erstere Möglichkeit noch gesteigert; denn, so sagte man, wohin die Stoffe der regressiven Metamorphose dringen, dahin können auch einmal pathogene Keime kommen. Die regressiven Stoffe zeigen die Nähe von Infectionsquellen an und das Filter, welches die Infectionserreger zur Zeit noch zurückhält, kann später undicht werden. Waren aber wenig Keime vorhanden, ergab dazu noch die chemische Untersuchung ein reines Wasser, so schloss man vom Laboratorium aus auf die Unverdächtigkeit des Wassers.

Diese Annahme und dieses Vorgehen sind nicht in allen ihren Theilen correct. Wir haben in dem bakteriologischen Theile des Buches gezeigt, dass die Anzahl der Bakterien in einem Brunnen von den verschiedensten Factoren abhängig ist, dass die einmal in den Brunnen gelangten Keime sich dort halten und vermehren können, und dass ihre Individuen- und Artenzahl entweder gar nicht oder nur bis zu einer gewissen engen Grenze mit der Neueinfuhr von Bakterien zusammenhängt. Der Mikrobenbefund in Brunnenwässern sagt also nichts.

Man meinte dann, ein starkes Absinken der Bakterienzahl durch Abpumpen spreche für Reinheit des eintretenden Wassers, eine geringe Abnahme für unreine Zuflüsse. Die Beobachtungen der letzten Jahre haben die Haltlosigkeit auch dieser Annahme ergeben. (Siehe Capitel XII.)

Sogar aus einem hohen Bakteriengehalt neben chemisch schlechtem Befund darf man noch keinen directen Schluss auf die Gesundheitsschädlichkeit eines Wassers ziehen. Vielfach sind die organischen Stoffe, die Salze, die Salpetersäure, im Laufe von Monaten oder Jahren hinuntergedrungen in das Grundwasser und haben seine Zusammensetzung bilden helfen.

Aber auf diesem Wege und in dieser Zeit haben die Wässer alle ihre Bakterien abgegeben und ein Undichtwerden aller der

Filterschichten, welche das Aufschlagwasser, das Tagewasser, passirt, um zum Grundwasser zu gelangen, ist gewöhnlich nicht anzunehmen. Die in einem Brunnen mit tief stehendem Grundwasser vorhandenen Bakterien haben mit dem Grundwasser — besondere Fälle, z. B. im grobporigen Boden ausgenommen — gar keinen genetischen Zusammenhang; denn die in den Brunnen gelangenden Bakterien gehen einen ganz anderen Weg als die gelösten Stoffe, sie stammen von der Bodenoberfläche oder aus den obersten Bodenschichten und dringen bei den in der gewöhnlichen Weise gemauerten Brunnen von dort her in den Brunnen ein.

Steht aber das Wasser im Brunnen nicht tief, oder sind die Bodenschichten weitporig, oder finden sich im Wasser die Beweise frischer Zersetzung, also in erster Linie Ammoniak und salpetrige Säure, so deutet das — siehe die unten erwähnte Ausnahme — allerdings auf die Möglichkeit einer Infection hin.

Die reinigende Wirkung eines gut filtrirenden, feinkörnigen Bodens erstreckt sich, wie wir a. a. O. ausgeführt haben, nicht nur auf ein Zurückhalten der Schwebestoffe verunreinigter Wässer, sondern auch auf die Entziehung gelöster Stoffe und die Mineralisirung, d. i. den chemischen Abbau, der organischen Bestandtheile zu einfachsten Verbindungen wie Kohlensäure, Methan, Ammoniak, Wasser etc. Verunreinigte Wässer, welche längere Strecken eines derartigen Bodens durchwandert bezw. hinreichend lange im Boden verweilt haben, erscheinen daher nach einiger Zeit so weit gereinigt, dass sie in ihrer chemischen Zusammensetzung im Wesentlichen nur noch den Charakter der Bodenformation zum Ausdruck bringen.

Einige Salze, zumal Chloride und Nitrate, werden vom Boden weniger leicht zurückgehalten, und desshalb ist es nicht sehr auffallend, wenn Brunnenwässer, welche dem Untergrunde bewohnter Orte entnommen sind, häufig grössere Mengen derselben aufweisen, als in den Grundwässern unbewohnter Gegenden gefunden werden. Hingegen verschwinden Ammoniak und salpetrige Säure schon nach kürzerer Zeit vollständig aus dem Wasser. Da man aber mit Recht gerade diese beiden als die am meisten charakteristischen Zwischen- bezw. Endproducte der Fäulniss stickstoffhaltiger, organischer Substanzen betrachten darf, welche in reinen natürlichen Wässern — von den gewöhnlich ammoniakhaltigen Grundwässern von Moorgegenden und den oft ammoniakhaltigen Tiefbrunnenwässern abgesehen — entweder nicht oder doch nur in verschwindend geringen Mengen vorzukommen pflegen, so wird man das Auftreten dieser beiden Stoffe in mehr als Spuren betragenden Mengen stets als Mahnung begrüssen müssen, der Ursache ihres Erscheinens sorg-

fältig nachzuforschen. Ist der unmittelbare Zutritt von Schmutzwässern, Jauche u. dergl. ausgeschlossen, so muss diese Ursache auf eine unzureichende Zerlegung fäulnissfähiger Substanzen durch den Boden zurückgeführt werden, sei es, dass dem Reinigungsvermögen des Bodens zu viel zugemuthet wird, sei es, dass das verunreinigte Wasser zu kurze Zeit im Boden verweilt, wodurch eben die Gefahr in Aussicht gerückt ist, dass auch die Filtrationskraft des Bodens ungenügend werde und schädlich wirkende Mikroben, Krankheitserreger in das Wasser gelangen könnten.

Um die Bedeutung auch sehr gering erscheinender Mengen von salpetriger Säure richtig zu würdigen, sei daran erinnert, dass dieselbe nicht als Endproduct, sondern als Zwischen-, d. h. als Uebergangsproduct des Stickstoffs organischer Verbindungen in Salpetersäure bezw. in Ammoniak zu betrachten ist, und dass sie ferner eine äusserst unbeständige Substanz darstellt, welche ebenso leicht zu Salpetersäure oxydirt, als zu Ammoniak reducirt wird. Eine Aufspeicherung von salpetriger Säure im Boden ist damit ausgeschlossen und desshalb darf man sie gewöhnlich von vornherein nicht in Mengen, wie beispielsweise Salpetersäure, im Wasser erwarten.

Bei dem chemischen Befund ist noch zu berücksichtigen, worauf Gruber[1]) in seiner schönen, zusammenfassenden Arbeit: „Die Grundlagen der hygienischen Beurtheilung des Wassers“ besonders hinweist, dass die aufgefundene Salpeter- und salpetrige Säure, das Ammoniak, Zeichen einer localen Zersetzung des in nicht gut verwahrten Brunnen vorhandenen Schlammes sein können, und dass die organischen Substanzen entstanden sein können aus dem vermodernden Holz der alten Brunnen- und Pumpentheile.

Im Gegensatz zu der früheren Annahme wird also die Infectionsverdächtigkeit eines Brunnenwassers gewöhnlich nicht durch den chemischen oder bakteriologischen Befund, sondern meistens durch die Lage und die Construction des Brunnens festgestellt. Sind in einem in ungünstiger Localität gelegenen, schlecht gemauerten Brunnen wenig Bakterien enthalten, findet sich ein Wasser, welches nicht mit menschlichen Abgängen in Form der Stadtlauge verunreinigt worden ist, so ist trotzdem das Wasser verdächtig, denn es ist durchaus keine Garantie gegeben, dass diese guten Verhältnisse bleibende sind. Ein einziger Eimer inficirten Wassers, welcher in der Nähe dieses „reinen Brunnens“ ausgegossen wird, ist im Stande, eine mörderische Epidemie auszulösen. Liegen

---

[1]) Vierteljahrsschrift für öff. Gesundheitspflege 1893, S. 415.

ausserdem Schmutzreservoire, Kothgruben u. dergl. in der Nähe, ist der Boden grobporig, dann ist die Gefahr der Infection nahe gerückt, man darf sagen, in solchen Fällen ist das Eindringen von Krankheitserregern nur eine Frage der Zeit.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn die Brunnen gut construirt sind. Ist das Grundwasser selbst keimfrei und ist es erschlossen durch ein Eisenrohr (Nortonrohr-, amerikanischer, abessinischer Brunnen), oder durch einen wasserdicht eingedeckten und bis in die keimfreie Zone hinein wasserdichten Kesselbrunnen, gleichviel, ob er aus Eisenringen, Cementbetonringen, aus Stein und Cement etc. gebaut ist, dann ist das Wasser dieser Brunnen unverdächtig, gleichgültig, wie sonst seine Beschaffenheit sein mag, pathogene Bakterien können unter keinen Umständen hineindringen. In einem derartigen Brunnen können sich auch der Länge des Weges wegen, welchen das Wasser zurückzulegen hat, die Zeichen unvollständiger Zersetzung, also in erster Linie salpetrige Säure und Ammoniak, nicht finden.

Die zur Zeit bestehenden gewöhnlichen Pumpbrunnen führen allein schon wegen ihrer Construction ein verdächtiges Wasser.

Muss hiernach die grösste Mehrzahl der gewöhnlichen Pumpbrunnen verworfen werden, so ist zu wünschen, dass möglichst statt der theuren und unhandlichen Kesselbrunnen die billigeren und bequemeren Rohrbrunnen angelegt werden. Wo das aus irgend welchen Gründen nicht angängig ist, da soll der Kesselbrunnen wasserdicht hergestellt sein, und die Technik besitzt eine Reihe von Mitteln, diese Forderung zu erfüllen. Die Pumpe soll nicht auf, sondern einige Meter entfernt von dem Brunnen stehen, und eine dicht gemauerte Rinne für raschen Abfluss des Ablaufwassers sorgen.

Selbst ein schlechter Kesselbrunnen lässt sich nach R. Koch's [1]) Angaben oft leicht und billig in einen guten Rohrbrunnen verwandeln. Man reinige den Kesselbrunnen gründlich, bringe ein eisernes Pumpenrohr hinein und überwölbe den Brunnen in mindestens 2 m Tiefe oder ziehe Eisenschienen hindurch, auf welche ein Abschluss gelegt wird, und schütte dann den Kessel bis oben hin mit feinem Sande zu. Man kann auch den Brunnenkessel bis zum höchsten Wasserstande mit grobem Kies füllen und darüber bis zum Brunnenrande feinkörnigen Sand schichten. Die feinporige Sandschicht hält alle Unreinlichkeiten zurück.

Liegt die undurchlässige Schicht innerhalb des bakterienhaltigen Bezirkes des Bodens, so ist zu versuchen, ein tiefer stehendes

[1]) R. Koch, Wasserfiltration und Cholera, Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten 14, 425.

Grundwasser zu erbohren, oder unverdächtiges Wasser von aussen zuzuführen; wo selbst das nicht angängig ist, da bleibt nur übrig, durch eine möglichst geschützte Lage des Brunnens und absolute Reinhaltung seiner Umgebung das Eindringen von pathogenen Keimen zu verhindern, eine Methode, welche bei gehöriger Sorgfalt auch auskömmlich ist.

Die Frage von der Inficirbarkeit der Pumpbrunnen muss eigentlich von dem Programm der Hygieniker verschwinden, sie ist als abgegeben zu betrachten an die Sanitätspolizei und die Gesundheitstechnik.

Ist auch zu der hygienischen Begutachtung von schon bestehenden Brunnen die Besichtigung der Brunnen selbst und der Oertlichkeit, in welcher sie stehen, wie schon früher erwähnt wurde, unerlässlich, so führt sie doch durchaus nicht immer zum Ziele. In einem solchen Falle kann die chemische Untersuchung noch werthvolle Aufschlüsse geben. Anwesenheit reichlicher Mengen von Chlorverbindungen, von Salpetersäure, hohe Härtegrade weisen auf erhebliche Bodenverunreinigungen und damit, wenn auch entfernt, auf die Möglichkeit einer Infection hin; wichtiger sind die Befunde von Ammoniak und salpetriger Säure. Ist die Zerlegung von Stickstoffsubstanzen im Brunnen selbst ausgeschlossen, kommen Reductionsvorgänge, wie z. B. bei Tiefbrunnen- oder Moorwässern, nicht in Betracht, so weisen nach dem jetzigen Stande unseres Wissens diese Befunde auf benachbarte, mit den Brunnen leicht communicirende Zersetzungen hin, und dann ist die Möglichkeit einer Infection näher liegend, als wenn nur die Endproducte der Zersetzung sich finden. Von Zeit zu Zeit sollten daher Brunnen mit Untergrundwasser in bewohnten Orten chemisch untersucht werden. Der chemische Befund wird häufig auf die Nothwendigkeit der Anstellung oder Wiederholung einer localen Untersuchung hinweisen.

Man darf jedoch bei der Abschätzung eines Wassers nicht allein die Infectionsmöglichkeit berücksichtigen, es kommt, wie umstehend gezeigt werden wird, die Appetitlichkeit ebenfalls in Frage. So kommt es, dass der chemische Befund nicht allein die Veranlassung giebt zur genauen Besichtigung des Brunnens, sondern auch zu seiner Reinigung, ja, was hygienisch noch wichtiger ist, zur Reinigung bezw. Reinhaltung des Bodens in der Umgebung des Brunnens. Nicht selten giebt die Untersuchung eines Brunnenwassers die Veranlassung, die Gruben, Jauchebehälter, Canäle u. s. w. auf ihre Dichtigkeit zu prüfen, und bestehende Uebelstände, die man bis dahin übersehen oder nicht genügend gewürdigt hatte, abzustellen. In solchen Fällen greift der chemische Werth einer

Wasseruntersuchung über die Hygiene des Trinkwassers hinaus und weit in die allgemeine Hygiene hinein.

Manche Wasserversorgungen beziehen ihr Wasser aus oberflächlichen Schichten des Bodens oder aus Brunnen bezw. Galerien neben den Flüssen. Bei einigen derselben tritt, obwohl sie gewöhnlich ein tadelloses Wasser liefern, nach Regengüssen oder nach Hochwasser eine Trübung des Wassers ein. Dieselbe ist der Ausdruck für eine zeitweilig verschlechterte Bodenfiltration.

Wenn die Trübungen nur aus feinstem Thon und aus Erdpartikelchen bestehen, so haben dieselben wohl einen Einfluss auf das Aussehen des Wassers, sie werden somit die Verwendbarkeit desselben für Genusszwecke herabmindern, aber eine schädliche Wirkung in gesundheitlicher Beziehung kommt ihnen nicht zu. Anders ist es, sofern bewohnte Oertlichkeiten in Betracht kommen, wenn Bakterien in vermehrter Zahl in einem derartigen Wasser gefunden werden. Die Mikroorganismen sind um vieles grösser als die feinsten Thonpartikel; ihre Anwesenheit zeigt daher eine erheblichere Unzulänglichkeit der Filtration an und weist auf die Möglichkeit einer Infectionsgefahr hin.

Steigt daher nach starkem Regen, nach Hochwasser etc. der Bakteriengehalt eines gegen oberflächliche Zuflüsse geschützten Wassers an, so darf man auf eine zeitweilig ungenügende Filtration schliessen, welche in stark bewohnter oder bebauter Gegend in sanitärer Beziehung bedenklich ist.

Lässt sich dieser bedeutende Fehler nicht durch constructive Verbesserungen heben, dann ist, soweit angängig, das trübe bakterienhaltige Wasser, ähnlich wie bei der Sandfiltration, fortlaufen zu lassen. Erweist sich auch dieses nicht möglich, so ist besonders in Epidemiezeiten derartiges Wasser im abgekochten Zustande zu geniessen.

B. Die Annehmlichkeit und Appetitlichkeit der Genusswässer.

Wenn wir im Auge behalten, dass wir bei jedem Nahrungs- und Genussmittel stets auf eine gute Qualität hinsichtlich seines Geschmacks, appetitlichen Aussehens und seiner Reinheit dringen und seine absolute Unschädlichkeit eigentlich als eine ganz selbstverständliche Forderung voraussetzen, so ist ohne Weiteres klar, dass mit Erfüllung dieser wichtigsten Bedingung, der Unschädlichkeit, der Reihe von Anforderungen, welche wir an das Wasser als Genussmittel stellen, noch nicht entsprochen ist.

Die Annehmlichkeit und Appetitlichkeit eines guten Trinkwassers ist vorwiegend durch seine physikalischen Eigenschaften und durch seine chemische Beschaffenheit bedingt. Als gute, angenehm schmeckende Trinkwässer werden wir nur solche Wässer bezeichnen, welche durch klares und farbloses Aussehen, völlige Geruchlosigkeit, gleichmässige Temperatur und angenehm kühlenden Geschmack zum Genuss und Gebrauch einladen und erfrischen. Daher wird man Wässer, welche durch erhebliche Mengen schwebender Bestandtheile getrübt und deutlich gefärbt sind, moderig, faulig, unbestimmt übel oder überhaupt riechen und fade, laugenhaft, bitter, süsslich, kratzend, faulig oder unbestimmt widerlich schmecken, hoch oder ungleichmässig temperirt sind, als Genusswässer verwerfen.

Diese Anforderungen ergeben sich in erster Linie aus Rücksichten auf die erforderliche Appetitlichkeit eines zum Genuss zu verwendenden Wassers.

Von grosser Wichtigkeit ist die gleichmässig kühle Temperatur. Wässer, welche im Sommer warm (über 15° C.), im Winter kalt (unter 8° C.) sind, werden ungern genossen. Oft ereignet es sich, dass Leitungswasser derartig grosse Temperaturdifferenzen zeigt, wenn nämlich entweder die Rohre sehr oberflächlich verlegt oder die Reservoire nicht geschützt sind, oder wenn Oberflächenwasser, Fluss- oder Seewasser zur Versorgung herangezogen wird. Die Bevölkerung wird dadurch nicht selten veranlasst, das gleichmässig temperirte, wenn auch in hygienischer Beziehung mangelhaftere Wasser der Stadtbrunnen dem besseren aber ungleichmässig temperirten Leitungswasser vorzuziehen.

Wenn die Temperatur eines Quell- oder Brunnenwassers von der mittleren Temperatur des Ortes erheblich abweicht oder stark schwankt, d. h. unter 8° sinkt und über 12° steigt, so darf man daraus in der Regel folgern, entweder dass das betreffende Wasser den oberen Bodenschichten entstammt, also nur wenig oder gar nicht durch Filtration gereinigt ist, oder dass Tagwässer sich demselben beimischen, oder endlich, dass zwischen dem bezüglichen Wasser und einem benachbarten offenen Wasser (Bach-, Fluss- oder Seewasser) eine directe Verbindung besteht.

Nur Wässer, welche, wie diejenigen mancher Thermen und artesischer Brunnen, schnell aus grossen Bodentiefen zu Tage gefördert werden, zeigen, ohne dass eine der obigen Voraussetzungen zutrifft, eine erheblich höhere aber constante Temperatur.

Ein ausgesprochener Geruch und Geschmack, sowie eine deutliche Färbung des Wassers zeigen die Anwesenheit beachtenswerther Verunreinigungen in dem Wasser an, über deren Bedeutung der locale Befund den erforderlichen Aufschluss giebt. Aus dem Vorhandensein einer deutlichen Trübung geht hervor, dass das Wasser entweder durch natürliche bezw. künstliche Filtration nicht genügend gereinigt wird, oder dass es an der Entnahmestelle zufälligen Verunreinigungen ausgesetzt ist.

Manche Wässer sind indessen unappetitlich und werden zum Genuss und Hausgebrauch ungern verwendet, wenn sie auch nicht in direct sinnfälliger Weise verunreinigt sind.

Naturgemäss ist es von jeher das Bestreben der Menschen gewesen, das am meisten gebrauchte Nahrungs- und Genussmittel, das Wasser, sich auf möglichst bequeme Weise zu verschaffen, und so wurde von alters her der Brunnen dicht am Hause gegraben.

In dem Haushalte der Menschen aber entstehen viele Abfälle unappetitlicher Art, die nur zum geringen Theil aus der näheren Umgebung der Menschen entfernt werden. Diese Stoffe gelangen zum grossen Theil auf oder in den Boden, werden dort ausgelaugt und gelangen in das Grundwasser und damit in die Brunnen hinein. Es ist ein im höchsten Grade widerlicher Gedanke, sich sagen zu müssen, dass das Wasser, welches als Trinkwasser dient, mit Faulstoffen, mit Fäcalien von Mensch und Thier in Berührung gewesen ist. Sind derartige Wässer, wie wir wenigstens bis jetzt annehmen dürfen, auch nicht gerade gesundheitsschädlich, hält auch der Boden die in den Fäcalien eventuell vorhandenen Krankheitskeime zurück, so ist es doch nicht angenehm, Theile dieser Stoffe wieder in sich aufnehmen zu müssen.

Ein Wasser, welches Abfallstoffe oder Reste von Abfallstoffen aus der Nähe des Menschen enthält, nennen wir unrein und ist schon allein wegen seiner Unappetitlichkeit vom Genuss und Hausgebrauch möglichst auszuschliessen.

Als „rein“ dürfen wir im Gegensatz zu den vorhin genannten Wässern alle diejenigen Wässer betrachten, welche während ihres natürlichen Kreislaufes einem mit menschlichen oder thierischen oder pflanzlichen Abfällen erheblich verunreinigten Erdboden nicht begegnet sind und dem entsprechend nur geringe Mengen löslicher oder schwebender Bestandtheile aufgenommen haben.

Wir haben auf Seite 4 u. ff. die Bedingungen für den Uebergang der löslichen Bestandtheile des Bodens in das Wasser be-

sprochen und darauf hingewiesen, dass mit Ausnahme der Meer- und Mineralwässer die natürlichen Wässer in 100000 Theilen in der Regel

1. nicht mehr als 50 Theile mineralische und organische, bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende Stoffe,
2. nicht mehr als 18 bis 20 Theile Erdalkalimetalloxyde (Calcium- und Magnesiumoxyd),
3. nicht mehr als 2 bis 3 Theile Chlor, entsprechend 3,3 bis 5 Theilen Kochsalz,
4. nicht mehr als 8 bis 10 Theile Schwefelsäure (SO_3),
5. nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Theile Salpetersäure (N_2O_5) enthalten, dass
6. Ammoniak und salpetrige Säure darin entweder gar nicht oder in kaum nachweisbaren Spuren vorkommen, und dass
7. die in 100000 Theilen Wasser vorhandenen organischen Substanzen nicht mehr als 0,8 bis höchstens 1 Theil Kaliumpermanganat reduciren.

Wir fügen diesen Angaben noch hinzu, dass die in 100000 Theilen reiner natürlicher Wässer enthaltenen organischen Stoffe bezw. stickstoffhaltigen organischen Körper in der Regel nicht mehr als 0,5 Theile organischen Kohlenstoff und nicht mehr als 0,02 Theile Albuminoidammoniak enthalten.

Wir haben in den vorstehenden Ausführungen wiederholt und nachdrücklich betont, dass, wie bei der Beurtheilung der Unschädlichkeit, so auch der Reinheit eines Wassers die analytischen Befunde in den meisten Fällen nur durch eine genaue Localkenntniss richtig zu interpretiren sind. Indessen sind Vergleichszahlen, wie die oben aufgeführten, für den Analytiker, welcher ein Urtheil über die relative Reinheit eines Wassers abgeben soll, gleichwohl unentbehrlich. Da die Zahlen, welche wir für die anzustellenden Vergleiche zu Grunde zu legen vorschlagen, mehrfach angefochten und vollständig missverstanden worden sind, so unterlassen wir nicht, nochmals darauf hinzuweisen, dass dieselben nicht als Grenzzahlen in dem Sinne aufzufassen sind, dass ein Wasser als unbrauchbar oder gar schädlich erklärt werde, wenn der Gehalt an einzelnen, an sich unschuldigen Bestandtheilen die durch diese

Zahlen gegebene Grenze überschreitet. Unsere Zahlen können nur dazu dienen,

1. die Vorstellung, was man sich unter „reinen" natürlichen Wässern zu denken habe, zu ermöglichen und
2. zu constatiren, ob und in welchem Maasse verunreinigende Zuflüsse zu reineren Wässern stattfinden, dann nämlich, wenn bei einem Vergleich die gefundenen analytischen Werthe von jenen beträchtlich abweichen und nicht in den natürlichen Bodenverhältnissen begründet sind.

Die meisten als rein bekannten natürlichen Wässer enthalten von den einzelnen chemischen Verbindungen weit geringere Mengen, als in der obigen Liste angegeben sind. Geringe chemische Verunreinigungen der Wässer geben sich daher bei dem Vergleich mit den angeführten Zahlen nicht zu erkennen. Geringe Verunreinigungen mit den oben berücksichtigten chemischen Verbindungen beeinträchtigen aber auch die Verwendbarkeit eines Wassers für Genusszwecke nicht; aus diesem Grunde haben wir die Vergleichszahlen absichtlich nicht allzu niedrig gewählt.

Wenn in einem mehr oder weniger weiten Gebiet die Bodenbeschaffenheit eine annähernd gleichartige ist, so kann man zu brauchbaren Vergleichszahlen auch dadurch gelangen, dass man auf analytischem Wege die mittlere Zusammensetzung einer Reihe von Wässern erforscht, welche man an verschiedenen Stellen des betreffenden Gebietes aus notorisch vor Verunreinigungen vollständig geschützten Brunnen oder Quellen entnommen hat.

Solche örtliche Vergleichszahlen sind bei der chemischen Beurtheilung der Reinheit natürlicher Wässer den obigen allgemeinen Vergleichszahlen sogar entschieden vorzuziehen. Leider ist die Beschaffenheit des Untergrundes auf weitere Strecken nur selten genügend gleichartig, um häufig die Aufstellung örtlicher Vergleichszahlen zu gestatten. Dazu kommt, dass zuverlässige örtliche Vergleichszahlen bislang noch zu vereinzelt festgestellt worden sind, und dass der Analytiker nicht immer in der Lage ist, sie ad hoc selbst zu bestimmen. Bei der chemischen Wasseranalyse sind daher allgemeine Vergleichszahlen nicht zu entbehren. Man kann sonach mit diesen Zahlen den Begriff der „Reinheit"der natürlichen Wässer umgrenzen und Wässer, welche wesentlich höhere Gehaltswerthe an jenen Bestandtheilen aufweisen, als unreine bezw. der Verunreinigung verdächtige bezeichnen.

Ihre wahre Bedeutung als Grundlagen für die Beurtheilung der Reinheit eines Wassers erhalten diese Vergleichszahlen aber erst

durch die Berücksichtigung der Localität. Wir haben auf S. 8 durch einige Beispiele illustrirt, wie die chemische Zusammensetzung der Quellwässer direct abhängig ist von den verschiedenartigen geognostischen Formationen, denen sie entstammen und deren chemischen Charakter sie in ihrer Zusammensetzung wiederspiegeln. Daher wird man z. B. bei Wässern aus Kalk- oder Dolomitformationen von hohen Härtegraden nicht überrascht sein können und sie gegebenen Falles auch dann nicht als unrein ansprechen, wenn ihre Härte selbst erheblich mehr als 20 deutsche Härtegrade betragen sollte. - Hingegen müsste ein hoher Gehalt an Kalk oder Magnesia, überhaupt an Salzen in einem Wasser im Granitgebirge auffallen und könnte nur in besonderen localen, geologischen Verhältnissen oder durch verunreinigende Zuflüsse begründet werden.

Ist ein Wasser im obigen Sinne als „rein" erkannt und dabei als klar und wohlschmeckend befunden, so ist es doch für den Trinkbedarf und für den Hausgebrauch nicht gleichgültig, ob es hart oder weich ist. Man hat mit Recht behauptet, dass Personen, welche weiches Wasser gewöhnt sind, nicht selten an Durchfall erkranken, wenn sie den Wohnort wechseln und hartes Wasser zu trinken gezwungen werden. Es darf indessen nicht vergessen werden, dass auch der Wechsel zwischen hartem und weichem Wasser eine derartige geringfügige Affection bewirken kann, und dass mit dem Wasserwechsel meistens auch ein Wechsel in der Ernährung und in der Lebensweise gegeben ist.

Hierbei kommt zweifellos mehr eine Schwäche der Verdauungsorgane als eine krankmachende Eigenschaft des Wassers in Frage; ein Wechsel im Genuss eines anderen Getränkes hat oft dieselben Folgen.

Auf der anderen Seite sei darauf hingewiesen, dass eine mässige Härte die Annehmlichkeit eines Wassers als Trinkwasser erhöht.

Für die Zubereitung von Speisen (Hülsenfrüchten) und Getränken (Kaffee, Thee), für die Zwecke der Reinigung unter Anwendung von Seife, zum Waschen, also im Allgemeinen für den Hausgebrauch ist weiches Wasser geeigneter als hartes. Man darf daher den Satz aufstellen: Bei Wasserversorgungen sind weiche Wässer den harten vorzuziehen.

Reine Wässer sind charakterisirt durch ihren geringen Gehalt an organischen Substanzen und durch das Fehlen von Ammoniak und salpetriger Säure.

Finden sich in einem Wasser mehr organische Substanzen, als sub 7, Seite 751 angegeben, oder ist gar Ammoniak und salpetrige

Säure in mehr als Spuren vorhanden, so deuten diese Befunde darauf hin, dass im Boden Faulstoffe vorhanden sind, die noch nicht völlig bis in ihre Endproducte zerlegt sind. Unter den organischen Stoffen sind die Huminkörper von grosser Beständigkeit, aber ihre Anwesenheit im Wasser beeinflusst insofern die Appetitlichkeit nicht, als sie im Allgemeinen nur Pflanzenstoffen entstammen; dagegen beeinträchtigen sie das gute Aussehen und den Geschmack des Wassers: Wässer mit grösserem Gehalt an Huminkörpern sind daher, wenn angängig, als Genuss- und Hausgebrauchswässer zu vermeiden.

Die stickstoffhaltigen organischen Stoffe, sowie Ammoniak und salpetrige Säure, weisen hingegen auf unvollendete, also örtlich und zeitlich nahe liegende Fäulnissvorgänge insonderlich animalischer Substanzen hin. Auswurfstoffe von Menschen und Thieren sowie Fäulnissproducte derselben können durch die Gries'sche Diazobenzolsäurereaction direct nachgewiesen werden, sofern die Verdünnung keine zu beträchtliche ist (vergl. S. 53). Auch ist der Nachweis nur dann gesichert, wenn der Zufluss phenolhaltiger Abwässer von Gasanstalten oder Chemischen Fabriken zu dem zu untersuchenden Wasser ausgeschlossen ist. Können wir auch, wie Seite 732 gezeigt worden ist, den Fäulnissproducten bislang eine directe Schädlichkeit nicht zuschreiben, so ist ihre Anwesenheit im Wasser doch im höchsten Grade unappetitlich, sogar ekelerregend, auch kann ein solches Wasser zu Reinigungszwecken nicht dienen.

Von den übrigen Producten der Fäulniss scheidet sich die Phosphorsäure rasch in Form unlöslicher Verbindungen aus dem Wasser aus, hingegen sind die Salpetersäure, sowie die Bicarbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums beständiger und sie zeigen, wenn auch nicht so sehr auf weite Entfernungen, so doch auf längere Zeit hin die Zersetzungsvorgänge an.

Gerade das Untergrundwasser der Städte und Ortschaften enthält die erwähnten Substanzen oft in überreichem Maasse, sie stellen sich dar als die Folge der Verunreinigungen, welchen der Boden ausgesetzt war, und sind oft geradezu die Gradmesser dieser Verschmutzungen. Nicht mit Unrecht bezeichnet man Untergrundwässer, welche die Stoffe der regressiven Metamorphose in reichem Maasse enthalten, als Stadtlauge, ein Name, welcher zwar nicht streng wissenschaftlich, aber bezeichnend ist.

Sehr häufig sind die offenen Wässer regelmässigen oder periodischen Verunreinigungen mit Schmutzstoffen ausgesetzt. Können auch durch eine sorgfältig geleitete Filtration diesen Wässern die Schwebestoffe bis auf jene schon mehrfach erwähnten feinsten Thon-

theilchen entzogen werden, so bleibt ihr Gehalt an Salzen und des grösseren Theiles an organischen Stoffen doch unverändert, die, an sich zwar meist ungiftig, im Hinblick auf ihren zuweilen bedenklichen Ursprung aber den Genuss, den ein solches Wasser gewährt, zu einem fragwürdigen machen müssen.

Besonders kann die chemische Beschaffenheit kleiner Flussläufe und Seen von den Abgängen gewerblicher und industrieller Anstalten stark beeinflusst werden (vgl. S. 27). Auch durch städtische Abwässer (Canal-, Sielwässer), welche die Abwässer des menschlichen Haushaltes, Spülwasser, sowie Harn, Koth etc. aufgenommen haben, können offene Wässer in beachtenswerthem Grade verunreinigt werden. Derartige Verunreinigungen sprechen sich durch eine Erhöhung des Gehaltes an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ammoniak, organischer Substanz, an Natrium und auch an Calcium und Magnesium aus. Der Gehalt dieser Wässer an Schwefelsäure schwankt zwischen zu weiten Grenzen, als dass man daraus immer auf den Grad der Verunreinigung eines natürlichen offenen Wassers mit Sielwässern schliessen könnte. Die für solche Schmutzwässer charakteristische Phosphorsäure verschwindet ziemlich rasch aus dem Wasser, indem sie mit Eisen, Kalk und Magnesium schwer lösliche Verbindungen eingeht und meist nur noch in den ersten Ablagerungen der Wässer nachgewiesen werden kann. Auch die Bestimmung der organischen Substanzen, des Ammoniaks u. a. bieten keine sicheren Anhaltspunkte für die Bestimmung der Grösse der Verunreinigung eines offenen Wassers mit städtischen Abwässern. Dagegen kann man die Zunahme an Chlor, das sich im Wasser längere Zeit unvermindert erhält, als ungefähren Maassstab für die angedeutete Verunreinigung anlegen. Auch für die Beurtheilung jeder Verschmutzung des Grundwassers ist das Chlor von hohem Werth. Es ist im unbebauten, unbewohnten Boden im Allgemeinen in sehr geringen Mengen enthalten. Nur an einzelnen Stellen findet es sich aus vorgeschichtlichen Erdperioden in grösserer Menge abgelagert. Abgesehen von diesen Stellen, kommt das Chlor nur durch den Menschen, und zwar hauptsächlich in Gestalt des Kochsalzes, in den Boden und damit in das Untergrundwasser hinein. Das Chlor, welches sich im Grundwasser bewohnter Orte findet, entstammt dem Hausabwasser oder dem Urin der Menschen und Thiere und sein Nachweis spricht, wenn die Oertlichkeit nicht dagegen ist, für eine directe Verunreinigung durch den Haushalt des Menschen.

Erwähnt sei noch, dass zuweilen in den aus grösseren Tiefen stammenden Wässern auch Ammoniak gefunden wird. In diesen Fällen

besteht eine Verunreinigung durch Fäulnissvorgänge menschlicher Abfallstoffe nicht. Das Ammoniak ist vielmehr durch Reductionsprocesse stickstoffhaltiger pflanzlicher und thierischer Substanzen in der sauerstofffreien Tiefe der Erde entstanden.

Aus dem Angeführten ergiebt sich:

Wässer, welche deutliche Reactionen auf organische, zumal stickstoffhaltige organische Substanzen geben, welche gleichzeitig beachtenswerthe Mengen von salpetriger Säure oder Ammoniak enthalten, oder deren Gehalt an Salpetersäure und an den die organischen Fäulnissproducte gewöhnlich begleitenden anorganischen Salzen: an Chloriden und Sulfaten der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, sowie an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums ein hoher ist, sind, sofern auch der örtliche Befund dafür spricht, als verunreinigt anzusehen, sie sind somit unappetitlich und für Genuss- und Hausgebrauchszwecke so weit als möglich auszuschliessen.

In vielen Gegenden findet sich in der Tiefe des Bodens Grundwasser, welches durch einen beträchtlichen Eisengehalt ausgezeichnet ist[1]). In der norddeutschen Tiefebene, deren Diluvium eisenhaltiges Wasser führt, besteht der Boden in der Hauptsache aus Sanden und Kiesen mit eingelagerten eisenhaltigen Gesteinstrümmern. Das niedergehende Wasser nimmt aus der Atmosphäre Sauerstoff und Kohlensäure auf, giebt aber in der Erde den Sauerstoff allmählich ab und nimmt aus den oberen Bodenschichten Kohlensäure und organische Substanzen mit. Das sauerstofffreie, kohlensäurereiche Wasser löst allmählich das Eisen der Gesteine und hält es in der Hauptsache als kohlensaures Eisenoxydul, zu einem geringeren Theile als phosphorsaures Eisenoxydul in Lösung.

Nicht selten sind derartige eisenhaltige Wässer reich an organischen Substanzen, die dann in der Hauptsache aus Huminkörpern bestehen und meistens eingelagerten Moorschichten ihre Entstehung verdanken. Diese Körper reduciren, wenn es ihnen an Sauerstoff fehlt, sauerstoffhaltige Verbindungen, sogar schwefelsaure Salze, und erzeugen so Schwefelwasserstoff; die stickstoffhaltigen Verbindungen aus den Moorbestandtheilen finden sich dann als Ammoniak wieder. So kommt es, dass eisenhaltige Wässer nicht selten auch Schwefel-

[1]) C. Piefke, Ueber die Nutzbarmachung eisenhaltigen Grundwassers für die Wasserversorgung von Städten. Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1891.

wasserstoff und Ammoniak führen und einen moorigen und zugleich tintenartigen Geschmack haben. Kommt derartiges Wasser mit Luft in Berührung, so wird das zuerst vollständig klare Wasser milchig weiss getrübt, es entsteht Ferricarbonat, welches sich nach kurzer Zeit in Ferrihydrat verwandelt. Der Zutritt von Luft ist hierbei nach den Untersuchungen von B. Fischer[1]) die Hauptsache, die Abnahme des Kohlensäuregehaltes ist von geringerer Bedeutung.

Das Vorkommen freien Schwefelwasserstoffs neben gelöstem Eisen in natürlichen Wässern hat nichts Auffallendes an sich. Es ist hinreichend bekannt, dass eine grosse Anzahl natürlicher Mineralwässer, welche vermöge eines Gehalts an freier Kohlensäure sauer reagiren, zum Theil ganz beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoffs neben Eisenoxydulverbindungen aufweisen[2]). Es kann daher nicht befremden, wenn in sauren Grundwässern, wie die oben beschriebenen, neben Eisen und Schwefelwasserstoff auch Ammoniak angetroffen wird. B. Fischer's Analysen der Grundwässer der Umgebung von Kiel haben eine Reihe eisenhaltiger Wässer kennen gelehrt, deren besondere Merkmale in einer verhältnissmässig hohen Oxydirbarkeit, dem Vorhandensein geringer Mengen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und der völligen Abwesenheit von Salpetersäure und salpetriger Säure bestehen. Nach den Mittheilungen Proskauer's[3]) über die Beschaffenheit verschiedener, von ihm untersuchter Grundwässer hält es B. Fischer[4]) für zweifellos, dass die für das Grundwasser von Kiel als typisch erkannte Zusammensetzung auch dem Grundwasser vieler anderer Gegenden Norddeutschlands eigen ist. Doch hat Proskauer in einzelnen Fällen Spuren von salpetriger Säure nachzuweisen vermocht. Auffallend ist die Beobachtung B. Fischer's, dass die von ihm untersuchten Wässer unmittelbar nach der Entnahme häufig alkalische Reaction zeigten, wie er glaubt infolge freien Ammoniaks, während, wie bereits erwähnt, solche Grundwässer meist reichlich freie Kohlensäure enthalten[5]).

---

[1]) Bernhard Fischer, Ueber das Grundwasser von Kiel mit besonderer Berücksichtigung seines Eisengehaltes und über Versuche zur Entfernung des Eisens aus demselben. Zeitschrift für Hygiene 13, 254.

[2]) Vergl. R. Fresenius, Schwefelwasserstoff in alkalischen Säuerlingen, Berichte der deutsch. chem. Ges. 10 (1877), S. 688.

[3]) Proskauer, Beiträge zur Kenntniss von stark eisenhaltigen Tiefbrunnenwässern und die Entfernung des Eisens aus denselben. Zeitschrift für Hygiene 9, 148.

[4]) loc. cit. S. 273.

[5]) Schwefelammonium fällt aus neutralen oder alkalischen Lösungen sämmtliches Eisenoxydul als Eisensulfür. Es könnte nun in den von B. Fischer

Der Eisengehalt des Wassers ist gesundheitlich indifferent, trotzdem verwirft die Hygiene mit Recht ein Wasser, dessen Gehalt an Eisen über 0,03 Theile Eisen auf 100000 Theile Wasser hinausgeht.

Der zunächst milchige, dann rothbraune, flockige Niederschlag macht das Wasser unansehnlich und unappetitlich. Dieser Fehler wird noch wesentlich vergrössert, wenn sich die grauen oder röthlichbraunen, mit Eisen incrustirten Flöckchen der Crenothrix polyspora (s. S. 433 u. 448) im Wasser finden. Das unappetitliche Aussehen und der tintenartige Geschmack veranlasst vielfach die Bevölkerung, zu dem schlechten Flachbrunnenwasser, welches wegen seines Sauerstoffgehaltes höchstens spurenweise Eisen führt, zurückzukehren.

Der Ocker lagert sich ausserdem in den Wasserleitungsrohren ab und bildet dort entweder eine leicht bewegliche Schlammschicht, welche zeitweilig aus den geöffneten Hähnen als rothbraune Masse herausstürzt, oder er bildet mit der Crenothrix feste Ballen und Knollen, welche im Stande sind, die Rohre vollständig zu verlegen.

Das eisenhaltige Wasser ist auch für den Hausgebrauch, z. B. zum Reinigen der Wäsche, nicht zu verwenden; ebenso ist es für einzelne Industrien, wie weiter unten gezeigt werden wird, nicht zu gebrauchen. Eisenhaltiges Wasser wäre also hiernach vom Gebrauche auszuschliessen, wenn es nicht gelänge, das Eisen und mit ihm den Schwefelwasserstoff daraus zu entfernen. Glücklicherweise giebt es bewährte Verfahren zur Enteisenung des Wassers. Die von Oesten-Proskauer[1]) und von Piefke[2]) angegebenen Verfahren bestehen darin, dass dem Wasser mittelst Fall durch Luft hindurch (Oesten-Proskauer), oder durch Rieseln über grosse Flächen, z. B. Coaksthürme (Piefke), reichlich Sauerstoff zugeführt und zugleich Kohlensäure entzogen wird, und dass der grossflockige Ocker hierauf durch Schnellfilter aus dem Wasser entfernt wird. Bei dem Lüften entweicht zugleich der Schwefelwasserstoff.

---

mitgetheilten Analysen als ein chemischer Widerspruch erscheinen, dass neben Schwefelammonium Eisen gelöst im Wasser enthalten sei. Doch erinnert R. Fresenius daran (Qual. Analyse, 16. Aufl., S. 174), dass in höchst verdünnten Eisenoxydullösungen sich Eisensulfür erst in der Wärme und bei längerem Stehen abscheidet. Um so verdünnte Lösungen handelt es sich aber offenbar in den oben besprochenen Wässern.

[1]) Publicirt von Proskauer, Zeitschr. f. Hygiene, 9, 148.

[2]) Piefke, Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1891.

Auf diese Weise gelingt es bei vorsichtigem Betriebe leicht und ohne erhebliche Kosten, das Eisen bis auf Spuren aus dem Wasser zu entfernen. In den allermeisten Fällen ist aber dem beabsichtigten Zweck völlig Genüge geleistet, wenn so viel Eisen aus dem Wasser herausgenommen ist, dass das Wasser selbst bei tagelangem Stehen sich nicht mehr trübt, dass die Crenothrix nicht mehr darin wächst, und der tintenartige Geschmack verschwunden ist. Dieses ist der Fall, wenn das Wasser nicht mehr als 0,03 mg Eisen in 100 ccm enthält und daher ist die Forderung gerechtfertigt:

Trink- und Hausgebrauchswasser soll in 100 000 Theilen nicht mehr als 0,03 Theile Eisen enthalten.

Stellt man den in dem Verlangen nach Unschädlichkeit und guter Qualität summarisch zusammengefassten Anforderungen an Genusswässer die Thatsache entgegen, dass Oberflächenwässer auch bei sorgfältigster Filtration die Gefahr einer Infection nie vollkommen ausschliessen, dass zudem ihr Genuss durch die Vorstellung der Möglichkeit einer Verunreinigung mit Schmutzstoffen der unangenehmsten und ekelhaftesten Art stark beeinträchtigt wird, und dass ferner derartige Wässer eine gleichmässige kühle Temperatur nicht besitzen, so ergiebt sich, dass man bei der Wasserversorgung der Städte, wo immer möglich, von der Verwendung von Tagewässern gänzlich absehen sollte. Den weitgehenden Ansprüchen, welche man nach jenen beiden Richtungen hin an Genusswässer zu stellen berechtigt ist, genügen daher bei guter Fassung nur weiche Quellwässer oder aus hinreichender Tiefe oder in grösserer Entfernung von Betrieben geschöpfte, also reine Grundwässer. Die Heranziehung dieser beiden Arten von Wässern muss desshalb in Fragen der Wasserversorgung in erster Linie angestrebt werden, sofern ihrer Beschaffung nicht unüberwindliche ökonomische oder technische Schwierigkeiten entgegenstehen.

Quellwässer. Bevor eine Quelle gefasst wird, muss man wissen, ob ihr Wasser den Kriterien guter Genusswässer entspricht, und ferner, ob nicht seine Qualität zeitweilig oder dauernd von Tagewässern beeinflusst wird. Die örtliche Besichtigung giebt darüber nicht immer die nöthige Auskunft; dagegen bietet oft die Constanz der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung, sowie die gleichmässige Armuth an Bakterien die Gewähr, dass ein Quellwasser tieferen, vor äusseren Einflüssen geschützten Bodenschichten entstammt.

Grundwässer. Unter anderen Verhältnissen, zumal in der Ebene, ist man für den Bezug von brauchbarem Genusswasser auf

die Benutzung von Grundwasser angewiesen. Liegt der Wasserspiegel tief genug, und ist der Boden engporig, so zeigen sich auch Grundwässer frei von Bakterien und besitzen constante Temperatur und Zusammensetzung. Ist ausserdem ihre Hebung in hygienisch-technischer Beziehung tadellos, so müssen sie in Bezug auf Unschädlichkeit und gute Qualität den besten Quellwässern zur Seite gestellt werden.

II.

Mineralwässer.

A. Natürliche Mineralwässer.

Die natürlichen Mineralwässer werden nicht bloss am Orte der Quelle gebraucht. Der nach Millionen von Flaschen und Krügen zählende jährliche Versand natürlicher Mineralwässer zeigt die Bedeutung, welche sie als Heil- und Luxuswässer (Tafelwässer) in der ganzen civilisirten Welt erlangt haben. Die im Handel bezogenen Mineralwässer besitzen aber nur dann Werth, wenn sie durch den Versand keinerlei Veränderungen erlitten haben, d. i. wenn sie in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften auch nach einiger Zeit der Lagerung mit dem Wasser der Mineralquelle noch identisch erscheinen.

Mit Ausnahme derjenigen natürlichen Mineralwässer, welche suspendirte (thonige etc.) Stoffe mit sich führen, oder — wie die Schwefelwasserstoffwässer — einen specifischen Geruch besitzen, muss man von einem in Flaschen oder Krügen abgefassten natürlichen Mineralwasser verlangen, dass es klar (ohne Niederschläge), farblos und frei von jedem dem Wasser fremden Geruch oder Beigeschmack sei, und dass seine chemische Zusammensetzung der Quellenanalyse vollkommen entspreche. Genügt es diesen Anforderungen nicht, so hat es sich entweder in Folge nachlässiger Füllung und Verkorkung, oder zu langen Lagerns freiwillig zersetzt, oder es ist gefälscht.

Die wichtigste Vorbedingung für die Haltbarkeit abgefüllter, natürlicher Mineralwässer ist eine sorgfältig und rationell geleitete, zugleich Verunreinigungen jeglicher Art ausschliessende Auffüllung und luftdichte Verschliessung der Füllgefässe. Zersetzungen, welche durch unzweckmässige Art der Füllung, schlechten Verschluss (braune, zerbröckelnde Korkstopfen), unreinliche Behandlung, oder

zu langes Lagern hervorgerufen wurden, geben sich daher zumeist schon durch die sinnliche Prüfung auf Aussehen, Geruch und Geschmack zu erkennen. Ein dem Wasser fremder Geruch ist zuweilen am schärfsten beim Oeffnen der Flasche wahrzunehmen.

Der Verlust an Kohlensäure beeinträchtigt die Annehmlichkeit eines Mineralwassers, auch kann er die Abscheidung durch überschüssige Kohlensäure in Lösung gehaltener Salze der Erdalkalien herbeiführen, wodurch Niederschläge oder am Stopfen sich ansetzende Salzkrusten entstehen.

Für Eisensäuerlinge und Schwefelwasserstoffwässer ist der Zutritt von Luftsauerstoff verderblich; für erstere dadurch, dass sich die löslichen Oxydulsalze zu den unlöslichen Oxydsalzen bezw. zu Ferrihydrat oxydiren, das sich in braunen, schleimigen Flocken abscheidet; für letztere durch Zersetzen des Schwefelwasserstoffs unter Schwefelabscheidung. Veränderungen der Wässer können ferner durch die Lebensprocesse von Mikroorganismen eingeleitet werden, welche bei mangelnder Reinlichkeit durch Flaschen, Korke etc. dem Wasser mitgetheilt werden. Auf solche Vorgänge sind die zuweilen beobachteten Schleimbildungen, sowie das Auftreten von Schwefelwasserstoff in sulfathaltigen Wässern zurückzuführen. Bei längerem Lagern kann endlich die chemische Beschaffenheit der Wässer sich ändern, indem, zumal unter der Wirkung freier, unter Druck stehender Kohlensäure Alkalien, Kalk, Kieselsäure aus dem Material der Flaschen und schlecht glasirten Krüge ausgelaugt werden.

Als nachtheilige Einflüsse auf die Haltbarkeit abgefüllter Mineralwässer können ausserdem Temperatur- und Lichteinwirkung in Betracht kommen, welche durch Aufbewahren der Wässer in kühlen, schattigen Kellerräumen am sichersten verhindert werden.

Dem Verlust an Gasen (Kohlensäure, Schwefelwasserstoff), sowie dem Zutritt von atmosphärischer Luft wissen die Brunnenverwaltungen durch besondere Apparate und geeignete Vorkehrungen zu begegnen, indem z. B. die Füllung unter dem Wasserspiegel der Quelle in die zuvor sorgfältigst gereinigten, event. mit Kohlensäure oder mit den freiwillig zu Tage tretenden Quellgasen vorgefüllten Krüge und Flaschen bewerkstelligt, oder indem die Luft nachträglich durch Kohlensäure verdrängt wird. Manche Bitterwässer werden zur besseren Conservirung mit Kohlensäure imprägnirt, wodurch auch der Geschmack an Annehmlichkeit gewinnt[1].

---

[1]) Selbstverständlich ist ein derartiges Verfahren nicht als eine Verfälschung, sondern vielmehr als eine Verbesserung des natürlichen Wassers zu betrachten.

Trotz aller Vorsichtsmaassregeln ist übrigens die Haltbarkeit der meisten natürlichen Mineralwässer doch nur eine beschränkte; insbesondere sind es wieder die Eisen-[1]) und Schwefelwässer, welche der Zersetzung am raschesten unterliegen. Mineralwässer, welche längere Zeit gelagert haben, sind daher vom Gebrauche überhaupt auszuschliessen.

Im wohlverstandenen eigenen Interesse tauschen übrigens manche Brunnenverwaltungen Wässer, welche ein Jahr oder eventuell auch weniger lange gelagert haben, gegen frische Füllungen aus.

Fälschungen bezw. Unterschiebungen geringerwerthiger Wässer lassen sich nur durch die chemische Analyse aufdecken. Die Nothwendigkeit, von Zeit zu Zeit die Identität der im Handel erscheinenden Mineralwässer durch quantitative chemische Analysen zu controliren, zeigen die Untersuchungen von Thury[2]), nach welchen u. a. theuer bezahlte Jodwässer entweder gar kein Jod oder weit weniger, als Etiquetten oder Ankündigungen vorgaben, enthielten. Für — womöglich staatlich zu überwachende — zeitweilige Controlanalysen der abgefüllten, käuflichen Mineralwässer dürften die Bestimmungen des Abdampfrückstandes, der wichtigeren oder werthvolleren Bestandtheile, wie Arsen, Lithium, Brom, Jod, Eisen, sowie einiger beliebig ausgewählter, sonstiger Bestandtheile, wie Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalk etc., genügen, um die Identität eines Wassers durch seine chemische Beschaffenheit festzustellen. Die chemische Zusammensetzung der natürlichen Mineralwässer ist nur sehr geringen Schwankungen unterworfen. Daher bieten die in verschiedenen Handbüchern gesammelten Quellenanalysen der meisten bekannten Mineralwässer[3]) zuverlässige Stützpunkte für die Beurtheilung der Identität der in Flaschen und Krügen käuflichen Wässer nach den Ergebnissen chemischer Controlanalysen.

Die natürlichen Mineralwässer stammen gewöhnlich aus

---

[1]) Giulio Tolomei führt die Ausscheidung des Eisens der Eisenwässer auf die zersetzende Thätigkeit sogenannter Eisenbakterien zurück, von denen er in den Absätzen der Flaschen mehrere Arten nachgewiesen haben will. Dieselben sollen sich des Ferrocarbonates bezw. dessen Kohlenstoffs als Nährstoff bedienen unter gleichzeitiger Oxydation des Eisenoxyduls. Es werden jedoch vorerst weitere Bestätigungen dieser Angaben abzuwarten sein. Durch: Chemiker-Zeitung 1895, S. 385.

[2]) Mitgetheilt von v. Fodor. Archiv für Hygiene 2, (1884), 446.

[3]) Raspe, Heilquellenanalysen, Dresden 1885; Goldberg, Die natürlichen und künstlichen Mineralwässer, Weimar 1892; Real-Encyklopädie der gesammten Pharmacie, Wien und Leipzig 1889, Bd. VII, u. a. m.

grösserer Bodentiefe und sind desshalb ursprünglich keimfrei. Beim Austritt an die Erdoberfläche, sowie beim Füllen der Gefässe ist das Hineingelangen von Mikroorganismen kaum ganz zu vermeiden. Man kann daher auch bei abgefüllten Mineralwässern Keimfreiheit nicht zur Bedingung machen. Je sorgfältiger aber die Spülung der Flaschen oder Krüge, die Entnahme und Einfüllung des Wassers gehandhabt wird, um so geringer wird die Zahl der übertragenen Organismen sein.

Auf die Vermehrung der Bakterien üben ausser der chemischen Beschaffenheit des Wassers und der Aufnahmegefässe auch die Durchlässigkeit der letzteren für Licht und insbesondere die Temperatur des Lagerraumes Einfluss aus. An sich sind diese Bakterien, sofern sie keine Zersetzung des Wassers herbeiführen, jedenfalls harmloser Natur.

B. Künstliche Mineralwässer.

Mit dem Ausdruck „künstliche Mineralwässer" hat man früher verschiedene Begriffe verbunden. Durch kaiserliche Verordnung vom 9. Februar 1880, „betreffend den Verkehr mit künstlichen Mineralwässern", wurde die Bedeutung dieser Bezeichnung dahin festgestellt: „Unter künstlich bereiteten Mineralwässern sind nicht nur die Nachbildungen bestimmter in der Natur vorkommender Mineralwässer, sondern auch andere künstlich hergestellte Lösungen mineralischer Stoffe in Wasser zu verstehen, welche sich in ihrer äusseren Beschaffenheit als Mineralwässer darstellen, ohne in ihrer chemischen Zusammensetzung einem natürlichen Mineralwasser zu entsprechen" [1]).

Die künstlichen Mineralwässer müssen als Nachbildungen natürlicher Mineralwässer diesen bis in die Einzelheiten gleichen. Eine Vereinfachung in der künstlichen Herstellung von Mineralwässern, bei welcher nur auf die quantitativ hervorragenden Salze und Gase als Träger der physiologisch-therapeutischen Wirkung der Mineral-

---

[1]) Durch kaiserliche Verordnung vom 27. Januar 1890, „betr. den Verkehr mit Arzneimitteln" (Reichsgesetzblatt 1890, Nr. 5, Seite 9, §. 1) ist bestimmt, dass künstliche Mineralwässer ohne Unterschied, ob sie heilkräftige Stoffe enthalten oder nicht, nur in Apotheken verkauft werden dürfen, wenn dieselben in ihrer Zusammensetzung natürlichen Mineralwässern nicht entsprechen und wenn sie zugleich Antimon, Arsen, Baryum, Chrom, Kupfer, freie Salpetersäure, freie Salzsäure oder freie Schwefelsäure enthalten.

wässer Rücksicht genommen würde[1]), ist unzulässig, weil in vielen Fällen schwer zu entscheiden wäre, welche Stoffe die allein wirksamen Agentien eines Mineralwassers vorstellen. Die Wirksamkeit eines natürlichen Mineralwassers muss vielmehr — wie es schon Struve[2]) aussprach — als Ausdruck der Gesammtwirkung aller einzelnen Bestandtheile aufgefasst werden. Desshalb ist es unerlässlich, durch exacte Controlanalysen zu prüfen, ob ein künstliches Mineralwasser die getreue Nachahmung des natürlichen darstellt, oder ob es als frei combinirte Salzlösung in seiner Zusammensetzung den auf Etiquetten, Ankündigungen u. dergl. bekannt gegebenen Magistralformeln entspricht.

Dadurch, dass die künstlichen Mineralwässer gewöhnlich mit Kohlensäure imprägnirt werden, wird ihre Haltbarkeit wesentlich erhöht und der Geschmack verbessert. Mangel an Reinlichkeit, unreine Ingredienzien, schlechtes Material an Füllgefässen und Stopfen, sowie zu langes Lagern können in ähnlicher Weise, wie bei den natürlichen Mineralwässern, zu Veränderungen des Wassers führen, welche sich schon äusserlich durch Trübung, Geruch und Geschmack aussprechen. Ausserdem können durch die Apparate, wenn dieselben nicht gut verzinnt sind oder der Zinnmantel schadhaft geworden ist, Blei und Kupfer, auch Zinn in das Wasser gelangen, bezüglich deren Giftigkeit man das Seite 731 Gesagte vergleiche. Des Oefteren ist in dem Wasser der sogenannten Siphons Blei, aus den Metallverschlüssen der Flaschen herrührend, gefunden worden. Steiner[3]) untersuchte die in Siphons gefüllten Sodawässer von 14 verschiedenen Fabriken Budapests und fand von 61 Probeflaschen 51 bleihaltig. Die aus einem Flascheninhalt erzielte Gesammtmenge betrug im Minimum 1,7 mg, im Maximum 6,14 mg Blei. Nach dem deutschen Reichsgesetz[4]) vom 25. Juni 1887 „betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen“ dürfen zur Verhütung von Bleiintoxicationen die Siphonköpfe nicht mehr als 1 Proc. Blei enthalten. Sie werden aber jetzt meist ohne Blei unter Zusatz von Antimon angefertigt.

Die lediglich als Luxuswässer dienenden kohlensauren Wässer (Sodawasser, Sauerwasser u. s. w.) verdanken die Annehmlichkeit ihres Genusses nur der unter starkem Druck imprägnirten Kohlensäure. Theils in Folge mangelhafter Darstellung, theils mit

---

[1]) Vergl. darüber Leichtenstern in v. Ziemssen's Handbuch der allgemeinen Therapie, Leipzig 1880, 2, Theil II, 393.

[2]) Ueber die Nachbildung der natürlichen Heilquellen 1826, Heft 2, S. 8.

[3]) Mitgetheilt von v. Fodor, Archiv für Hygiene 2 (1884), 436.

[4]) Reichsgesetzblatt vom 20. Juni 1887, Nr. 22, §. 1, 2.

Absicht sind der Kohlensäure zuweilen grössere Mengen Luft zugemischt. Lufthaltiges Sauerwasser verräth sich dadurch, dass das Oeffnen der Flaschen mit sehr starkem Knall und heftigem Herausschleudern des Wassers aus der Flasche verbunden ist. Das in ein trockenes Glas ausgegossene Wasser erscheint durch zahlreiche, kleine Bläschen milchig getrübt, verliert seinen Gasgehalt rasch und schmeckt nach kurzem Stehen fade. Luftfreies, kohlensaures Wasser zeigt beim Eingiessen in ein trockenes Glas nur bei sehr grossem Kohlensäuregehalt im ersten Augenblick ein milchiges Aussehen, wird aber alsbald klar, entwickelt fortdauernd grössere, zum Theil an der Glaswandung anhaftende Gasblasen und schmeckt auch nach einige Minuten langem Stehen noch angenehm säuerlich.

Die Herstellung keimfreier künstlicher Mineralwässer[1]) ist unmöglich, sie ist aber auch unnöthig. Jedoch ist zu verlangen, dass die für die Darstellung verwendeten Wässer (nebst den übrigen Materialien) unverdächtig, d. h. von jedem Verdachte, dass Krankheitskeime darin enthalten sein könnten, frei seien, dass sie appetitlich und möglichst keimarm seien. Am besten eignet sich frisch destillirtes Wasser.

---

[1]) Ueber den Keimgehalt künstlicher kohlensaurer Wässer finden sich Seite 604 einige Angaben.

III.

Wasch- und Spülwasser.

Gewöhnlich wird ein und dasselbe Wasser zum Trinken, zur Bereitung von Speisen, sowie zum Waschen und Spülen verwendet. In diesem Falle sind die an ein Genusswasser zu stellenden, im ersten Capitel bereits erläuterten Anforderungen maassgebend. Zuweilen stehen jedoch von dem für Genusszwecke verwendbaren Wasser nur so geringe Mengen zur Verfügung, dass man darauf angewiesen ist, zum Waschen und Spülen auch andere, weniger reine Wässer zu benutzen.

Wenn man nun auch bei Wasch- und Spülwässern von manchen der Anforderungen, welche man an Genusswässer stellen muss besonders soweit sich dieselben aus Rücksichten auf die Appetitlichkeit und Annehmlichkeit des Wassers ergeben, ohne Weiteres absehen darf, so verdienen doch einige Verunreinigungen des Wassers zum Waschen und Spülen besondere Beachtung.

Wie bekannt, bestehen die Seifen aus den Alkalisalzen hoch molecularer Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure), welche in Wasser leicht löslich sind und bei hinreichender Verdünnung theilweise dissociiren, wobei einerseits Alkali frei wird, andererseits schwer lösliche, saure fettsaure Salze zur Ausscheidung gelangen, welche dem Wasser beim Umschütteln einen dicken Schaum ertheilen. Auf diesem Verhalten beruht die reinigende Wirkung der Seifen. Das freie Alkali wirkt zum Theil lösend, zum Theil loslösend auf die Schmutztheile ein, während der Seifenschaum die losgelösten und suspendirten Schmutzpartikel einhüllt und auf diese Weise die mechanische Reinigung der Waschobjecte unterstützt. Durch harte Wässer werden die Seifen zersetzt unter Bildung unlöslicher, fettsaurer Calcium- und Magnesiumverbindungen. Das Schäumen des Wassers tritt erst ein, nachdem die ganze Menge des Kalkes und der Magnesia ausgefällt ist. Diese Beeinträchtigung der Seifenwirkung steht in nahezu geradem

Verhältniss zum Härtegrade des Wassers, d. h. zur Erzielung derselben reinigenden Wirkung erfordern die Wässer einen um so grösseren Seifenverbrauch, je härter sie sind. Bedient man sich beim Waschen abgekochten Wassers, so ist die vorübergehende (temporäre) Härte von geringerer Bedeutung, während die bleibende (permanente) Härte unter allen Umständen einen störenden Einfluss ausübt.

Somit ergiebt sich aus ökonomischen Rücksichten die Forderung, dass das Wasser zum Waschen möglichst weich sein soll.

Krankheit erzeugende Mikroorganismen können aus den damit inficirten Wässern bei der Verwendung der letzteren zum Waschen und Spülen in die Ess- und Trinkgefässe, in die Leibwäsche, auf die Fussböden, Wände etc. der Wohnungen und die gewöhnlich in der Nähe der Wohngebäude längere Zeit aufbewahrten Abfälle aus den Haushaltungen gelangen.

Bezüglich der Verbreitung von Krankheitskeimen durch das Wasser ist nicht ausschliesslich die beim Trinken erfolgende directe Einführung pathogener Keime in die Verdauungsorgane ins Auge zu fassen. Eine Infection mit manchen Krankheitserregern, z. B. mit Cholera und Typhus, kann ebensowohl durch ein mit inficirtem Wasser gewaschenes, zum Anrichten von Speisen dienendes Gefäss vermittelt werden, als beim Trinken inficirten Wassers erfolgen.

Werden Krankheitskeime in die nahe Umgebung der Menschen gebracht, so können pathogene Mikroben auf die Menschen auch auf dem Wege des Verstäubens übertragen werden.

Beim Einathmen wirksamer Krankheitserreger gelangen dieselben entweder direct in die Lungen und wirken gegebenen Falles von dort aus, oder sie bleiben im Munde und Nasenrachenraum haften, vermehren sich, werden mit dem Speichel heruntergeschluckt und inficiren vom Darm aus.

Es ist somit klar, dass sich aus einer durch das Wasser vermittelten Uebertragung pathogener Mikroorganismen in die unmittelbare Umgebung der Menschen ernste Gefahren für die Infection der Menschen ergeben.

Hieraus folgt die zweite Anforderung, dass zum Spülen und Waschen — besonders wenn ein vorheriges Abkochen nicht stattfindet — nur Wässer zu verwenden sind, bei welchen eine Infection mit pathogenen Mikroorganismen nach den im ersten Abschnitt abgedruckten Erläuterungen ausgeschlossen ist.

IV.

Das Wasser zu gewerblichen Zwecken.

Die reinen natürlichen Wässer, und unter ihnen namentlich die weichen Wässer, sind in der Industrie der allgemeinsten Anwendung fähig. Die Anforderungen, welche die verschiedenen Industriezweige an das zu verarbeitende Wasser stellen, weichen jedoch zu sehr von einander ab, um weiterhin eine allgemeine Normirung zuzulassen, wie ein zu gewerblichen Zwecken verwendbares Wasser beschaffen sein muss. Je nach den in Frage kommenden Verwendungen verdienen jedoch einzelne Bestandtheile der natürlichen Wässer besondere Beachtung. Im Folgenden machen wir auf diejenigen Bestandtheile aufmerksam, welche im Dampfkesselspeisewasser, sowie in den Betriebswässern der grösseren Industrien und Gewerbe störend (eventuell auch vortheilhaft) wirken. Wir folgen dabei zum Theil den Angaben, welche Medicus[1]) und F. Fischer[2]) in der hierauf bezüglichen Literatur gesammelt und zusammengestellt haben.

1) Dampfkesselspeisewasser.

Wässer, welche grössere Mengen von freier und halb gebundener Kohlensäure, von Sauerstoff, von Ammoniaksalzen, von Schwefelwasserstoff und dem durch Wasserdämpfe unter Abgabe von Salzsäure theilweise zerlegbaren Chlormagnesium enthalten, befördern das Rosten der Dampfkessel und dadurch ein mehr oder weniger rasches Zerstören ihrer Wandung.

Zu fürchten ist Chlormagnesium in Gegenwart von Magnesiumnitrat, weil Chlor und niedere Oxyde des Stickstoffs gebildet werden, welche die Kesselwände ganz besonders stark angreifen. Auch die Humussubstanzen (der Torfmoorwässer und saurer

[1]) Die chemische Zusammensetzung des Wassers in Beziehung zu den einzelnen Industriezweigen. Bericht über die X. Versamml. der freien Vereinigung Bayer. Vertreter der angew. Chemie in Augsburg, am 17. und 18. Juli 1891, Wiesbaden 1892.

[2]) Das Wasser, seine Verwendung etc. Berlin 1891.

Grubenwässer), sowie Fette, welche durch gespannte Wasserdämpfe unter Bildung von Fettsäuren theilweise zerlegt werden, üben in dieser Beziehung nachtheilige Wirkungen aus. Zerlegbare Fette gelangen in Folge des Schmierens der Dampfcylinder, sofern dazu nicht ausschliesslich neutral reagirende Mineralöle verwendet werden, in das Condensationswasser und mit diesem in das Kesselspeisewasser. Ferner zeigen die in Zuckerfabriken gemachten Erfahrungen, dass auch zuckerhaltiges Wasser den Dampfkesseln gefährlich werden kann.

In hervorragender Weise unterliegen die zuweilen aus verzinntem Eisenblech hergestellten Wände kleinerer Siedegefässe dem Rosten, wenn der Zinnbelag beschädigt und dann der Angriff des Wassers auf das blossgelegte Eisen durch die galvanische Wirkung von Eisen und Zinn unterstützt wird.

Die Calcium- und Magnesiumsalze, welche die Härte des Wassers bedingen, geben zur Bildung des lästigen und gefährlichen Kesselsteins Veranlassung, an welcher in erster Linie Calciumsulfat, dann Calcium- bezw. Magnesiumcarbonat, in untergeordnetem Maasse aber auch Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyde, unter Umständen selbst Fette betheiligt sind.

Zum Speisen der Dampfkessel sollten demnach nur möglichst weiche und reine Wässer verwendet werden.

Die zum Speisen der Dampfkessel verfügbaren Wässer entsprechen allerdings diesen Anforderungen nur selten vollständig. Man kann den letzteren aber meist in ausreichender Weise Genüge leisten, indem man das betreffende Wasser behufs möglichster Austreibung der freien und halb gebundenen Kohlensäure sowie des gelösten Sauerstoffs in sogenannten Vorwärmern auf 60 bis 70^0 erhitzt, zur Fällung etwa vorhandener Fettsäuren sowie zur weiteren Abscheidung der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums Kalkmilch hinzufügt, bis eine Probe des geklärten Wassers empfindliches Lackmuspapier soeben bläut oder Silberlösung bräunlich fällt, und danach die Calcium- und Magnesiumverbindungen, welche die bleibende Härte des Wassers bedingen, durch Natriumcarbonat (Soda) zersetzt. Für jeden deutschen Grad der bleibenden Härte hat man auf 100000 Theile Wasser 1,9 Theile reine calcinirte Soda (Na_2CO_3) anzuwenden, woraus sich die nöthige Menge einer Soda von geringerem, aber bestimmtem Gehalte leicht berechnen lässt. Von einer 80procentigen Soda würden auf 100000 Theile Wasser für einen deutschen Grad der bleibenden Härte 2,4 Theile erforderlich sein. Es ist selbstverständlich, dass die Behandlung mit

Kalkwasser genügt, wenn das betreffende Wasser bleibende Härte nicht zeigt.

Die Fällung der die vorübergehende Härte des Wassers bedingenden Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch Kalkmilch erfolgt rascher und vollständiger bei etwas erhöhter als bei gewöhnlicher Temperatur.

Jede nachtheilige Wirkung etwa vorhandenen Magnesiumchlorids wird durch Hinzufügen von Soda aufgehoben. Die auf die obige Weise behandelten, schwach alkalisch reagirenden Wässer greifen die Wandungen der Kessel durchaus nicht mehr an.

Auch die oben berührte schädliche Wirkung von Magnesiumnitrat bei Gegenwart von Magnesiumchlorid lässt sich nur durch Ueberführen des Magnesiumnitrats in die beständigere Natriumverbindung mittelst Soda beseitigen.

Bei der Bildung des Kesselsteins betheiligt sich Calciumsulfat (Gyps) in hervorragender Weise. Dieses Salz ist in dem Vorwärmer leicht auch durch Baryumchlorid oder eine andere lösliche Baryumverbindung zu zerlegen, d. h. in unlösliches Baryumsulfat und ein lösliches Calciumsalz umzuwandeln. Wenn die bleibende Härte des Wassers, was häufig der Fall ist, ausschliesslich oder fast ausschliesslich von gelöstem Calciumsulfat herrührt, so kann man daher zur Beseitigung derselben an Stelle von Natriumcarbonat auch Baryumchlorid oder eine andere lösliche Baryumverbindung anwenden [1]).

Um die erforderliche Menge dieser Agentien festzustellen, muss man eine Schwefelsäurebestimmung in dem Wasser ausführen. Man darf nämlich bei der Berechnung nicht von den Graden der bleibenden Härte ausgehen, da zumal in verunreinigten Wässern neben Calcium- und Magnesiumsulfat vielfach auch Alkalimetallsulfate vorkommen und da durch Baryumsalze nicht nur die an Calcium bezw. Magnesium gebundene Schwefelsäure, sondern die Gesammtmenge der im Wasser vorhandenen Schwefelsäure gefällt wird. Auf 1 Theil Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser sind 2,6 Theile wasserfreies Baryumchlorid ($BaCl_2$) anzuwenden, woraus sich die nöthige Menge eines käuflichen, unreinen, wasserhaltigen Präparats, vorausgesetzt, dass man den Baryumgehalt desselben kennt, leicht berechnen lässt.

Die erläuterte Vorbereitung der Kesselspeisewässer in Vor-

[1]) Die Baryumverbindungen sind giftig. Man darf daher die mit Baryumchlorid etc. präparirten Wässer unter keinen Umständen zur Bereitung von Speisen, zum Spülen von Essgeschirren etc. benutzen.

wärmern ist der Zerlegung der die Kesselsteinbildung veranlassenden Salze im Dampfkessel selbst entschieden vorzuziehen.

Als Fällungsmittel haben sich Kalkmilch und Soda am meisten bewährt, und es hängt von besonderen Umständen ab, ob man die Soda mit Vortheil durch ein lösliches Baryumpräparat ersetzen kann. Vor Anwendung der vielfach in den Handel gebrachten Universalkesselsteinmittel, welche gewöhnlich irrationell zusammengesetzt sind und weit mehr kosten, als der wirkliche Werth beträgt, ist im Allgemeinen dringend zu warnen.

2) Betriebswässer der Gährungsgewerbe.

Brauereien. Die Erfahrungen der Neuzeit, insbesondere die Arbeiten Hansen's, zeigen, dass die Reincultur der Hefe für einen glatten Verlauf der Alkoholgährung von grösster Bedeutung ist. Man hat bei den Gährungsgewerben mit ganz besonderer Sorgfalt darauf zu achten, dass weder andere Gährungserreger, welche secundäre Fermentationen veranlassen, noch fremdartige organische Substanzen, bei deren durch die vorhandenen Gährungserreger bewirktem Zerfall unliebsame Producte entstehen können, die gährenden, bezw. die für die Gährung vorbereiteten Flüssigkeiten verunreinigen.

Danach müssen vor Allem die beim Betriebe von Brauereien zur Verwendung kommenden Wässer möglichst frei von Mikroorganismen und organischen Substanzen sein.

Wässer, welche grössere Mengen von Calcium- und Magnesiumverbindungen enthalten, verlangsamen und beeinträchtigen das Quellen und Keimen der Gerste; besonders die Chloride des Calciums und Magnesiums wirken nachtheilig auf den Keimungsvorgang.

Ein beträchtlicher Gypsgehalt des Wassers verringert die Extractausbeute aus dem Malz und setzt den Phosphorsäuregehalt der Würze herab, wodurch wieder die Ernährung der Hefe geschädigt wird. Auch soll, nach Laer[1]), der Gypsgehalt des Wassers der Schleimgährung des Bieres durch den Bacillus viscosus Vorschub leisten. Gypshaltiges Wasser befördert andererseits die Klärung der Würze und wird, zumal von englischen Brauern, als vortheilhaft für den Brauprocess bezeichnet; dem entsprechend wird beim sogenannten Burtonisiren dem Wasser Gyps zugesetzt.

Im Allgemeinen darf man sagen, dass ein nicht zu weiches Wasser, dessen Härte etwa in den Grenzen von 10 bis 30 Härte-

[1]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1890, S. 410.

graden liegt (vergl. F. Fischer), und das in Bezug auf Keimgehalt und chemische Zusammensetzung etwa einem guten Trinkwasser entspricht, für das Braugewerbe am geeignetsten ist.

Es bedarf wohl kaum des besonderen Hinweises, dass zum Spülen und Reinigen der Gefässe nur reines, zumal von faulenden Stoffen freies Wasser verwendet werden darf.

Brennereien. Zur Spiritus- und Branntweinbrennerei bedarf man eines reinen, keimarmen Wassers, welches den für die Bierbereitung bestehenden Anforderungen entspricht.

Liqueurfabrikation. Das in der Liqueurfabrikation zur Verwendung kommende Wasser muss den früher erläuterten Anforderungen an ein gutes Genusswasser entsprechen und möglichst weich sein, weil der Alkohol in harten Wässern Niederschläge erzeugt, welche sich äusserst langsam absetzen und den Liqueuren ein unangenehmes, trübes, opalisirendes Aussehen verleihen.

Bei der Bereitung von künstlichem Most (Haustrunk), bei der Essigfabrikation, beim Petiotisiren des Weines sind gleichfalls nur reine, weiche Trinkwässer zu verwenden.

Für Bäckereien sind reine, appetitliche Wässer erforderlich, welche keine die Gährung beeinflussenden Keime enthalten.

3) Betriebswasser der Zuckerfabriken.

Die im Wasser vorhandenen Salze — in erster Linie die Nitrate, welche die sechsfache Menge Zucker an der Krystallisation verhindern — wirken in hohem Grade melassebildend. Auch Sulfate und Alkalimetallcarbonate, weniger Chloride sind in dieser Beziehung als schädlich zu bezeichnen. Ein reicher Salzgehalt des Wassers erhöht den Aschengehalt des Zuckers und beeinträchtigt dadurch seinen Werth, bei dessen Berechnung (nach Fischer) der Salzgehalt fünffach von der Polarisation abgezogen wird. Faulende Stoffe können schon im Diffuseur Zersetzungen des Zuckers einleiten.

4) Betriebswasser von Stärkefabriken.

Bei der Stärkefabrikation ist ein durchaus klares, reines, farbloses, weiches Wasser erforderlich, welches wenig oxydirbare organische Substanz und wenig Keime enthält. Erhebliche Mengen von Erdalkalicarbonaten können den Aschengehalt erhöhen, besonders bei Anwendung von Lauge, und bei ihrer Ausscheidung das Niederschlagen färbender Stoffe auf die Stärke bewirken. Durch einen Gehalt des Wassers an Eisen wird die Stärke gelb, durch Thonerde grau gefärbt. Ein geringer Kochsalzgehalt soll hingegen bei der Darstellung der Stärke günstig wirken. Ferment-

organismen sind dadurch schädlich, dass sie Buttersäure- oder Milchsäuregährung veranlassen, wobei die Stärke einen üblen, ranzigen Geruch annimmt, oder dadurch, dass sie fliessende Stärke produciren.

5) Betriebswasser der Papier- und Cellulosefabriken.

Calcium- und magnesiumreiche Wässer wirken zersetzend auf die zum Leimen des Papiers dienende Harzseifelösung ein, eisenhaltige Wässer erzeugen Rostflecken. Mit organischen, fäulnissfähigen Stoffen verunreinigte Wässer können zu Pilzwucherungen im Papier Anlass geben. Bei der Cellulosebereitung ist namentlich zur Algenbildung geneigtes Wasser zu fürchten, weil üppige Wucherungen der Algen Betriebsstörungen hervorrufen können. Für letzteren Fall wird, ausser sorgfältiger mechanischer Reinigung, Ansäuern der Wässer mit schwefliger Säure oder Chlorzinklösung als wirksamste Gegenmaassregel empfohlen.

6) Betriebswasser der Gerbereien.

Die Gerbereien brauchen reines Wasser. Reichliche Verunreinigungen organischer Natur veranlassen besonders bei Temperaturen über 12° ein Verfallen des Leders. Freie Kohlensäure sowie Bicarbonate wirken auf das Leder schwellend.

Nach F. Simand[1]) soll das Wasser in der Gerberei nicht zu hart sein und keine grossen Mengen Chlor enthalten. Nach ihm sind die früheren Angaben, wonach hartes Wasser das Leder hart mache, unrichtig. In chlorreichem Wasser gerben die Häute schwer, auch zieht das Leder leichter Feuchtigkeit an und wird desshalb nicht fest genug. Günstig sollen schwefelsaure Erdalkalien wirken, wesshalb zu Wässern mit reichlich Bicarbonaten Schwefelsäure zuzusetzen empfohlen wird. Ein geringer Eisengehalt des Wassers ist unschädlich. In einigen Gerbereien wird absichtlich sogar etwas Eisen zugesetzt, um den Schnitt dunkler zu färben.

7) Betriebswasser der Leimsiedereien.

Der Betrieb der Leimfabrikation erfordert ein weiches Wasser, da nur dieses die Ausgangsmaterialien ausreichend erschöpft und einen Leim giebt, welcher sich nach dem Trocknen wieder klar auflöst.

8) Betriebswasser für Wäschereien.

In den Gebieten der Industrie, wo die Benutzung von Seife zum Waschen, im grössten Maassstabe wohl bei der Schafwoll-

[1]) Der Gerber 1889, S. 205.

wäscherei stattfindet, müssen aus den Seite 766 erläuterten Gründen weiche, reine Wässer verwendet werden.

9) Betriebswässer der Färbereien, Druckereien und Bleichereien.

Die genannten Industrien bedürfen grosse Mengen von klarem, farblosem, weichem, am besten fliessendem Wasser. Harte Wässer ändern vielfach den Ton der Farbe oder bewirken ein ungleiches Ausfärben der Fasern dadurch, dass sich Kalk- und Magnesiumseifen auf der Waare festsetzen, welche die Fixirung der Farbstoffe erschweren. Eisenverbindungen im Wasser bewirken Rostflecken in den Geweben. Wässer, welche suspendirte Stoffe mit sich führen, sind, zumal in der Bleicherei, nicht zu gebrauchen, weil sie Gelbfärbung oder Bräunung veranlassen können, die durch Bleichung schwer oder überhaupt nicht zu entfernen ist.

Beim Rösten des Flachses ist weiches, eisenfreies Wasser, am besten Regenwasser zu gebrauchen, während für die Rohseidefabrikation hartes Wasser vortheilhaft sein soll, weil es festere Seiden liefert. Von dem Seidenfärber aber ist solche Seide aus den schon oben entwickelten Gründen nicht beliebt, weil sie die Farbstoffe schwieriger fixirt.

Der Einfluss, welchen die häufiger in die öffentlichen natürlichen Wässer übergehenden Substanzen bei den genannten Industriezweigen ausüben, ist zu verschieden, um die Normirung der vorstehenden allgemeinen Anforderungen specieller zu präcisiren.

10) Betriebswässer einiger anderer Industrien und Gewerbe.

Für die Bereitung von Tafelglas ist die Verwendung von weichem Wasser empfohlen worden.

Bei der Wachsbereitung ist beim Schmelzen stark eisenhaltiges Wasser zu vermeiden, weil solches Missfärbung bedingt.

Wasser zur Kalk- und Mörtelbereitung soll nicht viel Chloride und Sulfate enthalten, weil diese die Mauer nicht nur feucht, sondern auch durch Auskrystallisiren aus dem Mauerbewurf oder Anstrich fleckig machen.

Zum Besprengen der Strassen darf ein faulende, übelriechende Stoffe und eventuell pathogene Bakterien führendes Wasser aus hygienischen Rücksichten nicht verwendet werden.

Zum Berieseln der Wiesen sind salzreiche Wässer, besonders aber solche ungeeignet, welche zu üppiger Algenbildung neigen, wodurch der Grasteppich zuweilen wie mit Filz überzogen und zum Füttern ganz unbrauchbar werden kann.

V.

Fischwasser.

Die Anforderungen, welche an das Wasser der öffentlichen Wasserläufe im Interesse der Erhaltung und Pflege des Fischbestandes zu stellen sind, ergeben sich aus den im Einzelnen allerdings noch wenig genau erforschten Lebensbedürfnissen der Fische. Diese Bedürfnisse beziehen sich jedoch nicht ausschliesslich auf die Beschaffenheit des Wassers in Bezug auf seinen Gehalt an gelösten und suspendirten Substanzen, seine Temperatur und Bewegungsgeschwindigkeit, sondern sie sind auch an die Beschaffenheit des Bodens des Flussbettes, dessen Flora und an die den Fischen als Nahrung dienende niedere Fauna geknüpft.

Hinsichtlich aller dieser Verhältnisse besitzen die offenen Binnengewässer die grösste Mannigfaltigkeit. Abgesehen von einem gewissen Gehalt an gelösten Salzen und Gasen im Wasser verlangen die einen Fischarten kaltes, klares, rasch fliessendes Wasser, andere bevorzugen wärmeres, ruhiges Wasser, noch andere scheinen in trübem, mit organischen Substanzen verunreinigtem und aus dem Grunde reichliche Nahrung bietendem Wasser sich recht wohl zu fühlen; manche Arten suchen steinige, andere mehr sandige oder mit Wasserpflanzen dicht bewachsene Flussbette auf. Dazu kommt, dass, zumal bei den Wanderfischen, mit der Aenderung der Entwickelungs- bezw. Lebensphasen die Bedürfnisse der Fische sich ändern und diese desshalb zu verschiedenen Zeiten verschiedenartige Gewässer brauchen und aufsuchen, indem sie z. B. Meerwasser mit Süsswasser vertauschen. Besonders sorgfältig ausgewählter Plätze bedürfen sie für das wichtige Geschäft des Laichens, wozu gewöhnlich geschützte, seichte, ruhige, mit Wasserpflanzen dicht bewachsene Stellen ausgesucht werden, in welchen die kleinen Fischchen Nahrung und Schutz gegen Feinde finden.

Sehen wir also, wie sich die zahlreichen Fischarten nicht gleichmässig auf die in ihrem ganzen Habitus so ungleichartigen Gewässer vertheilen, sondern solche aufsuchen, welche ihren Bedürfnissen am meisten entsprechen, und wie sich manche in dieser Hinsicht besonders wählerisch zeigen, so ist einleuchtend, dass die Frage, ob irgend ein Wasserlauf für die Haltung und Aufzucht von Fischen geeignet sei, unter Berücksichtigung aller jener Umstände beantwortet werden muss, und dass eine allgemein gültige Definition, wie Fischwasser normaler Weise beschaffen sein solle, a priori nicht gegeben werden kann; denn normales Fischwasser existirt nicht.

Das Wasser dient den Fischen nicht allein als Medium und als Nahrungsmittel, sondern sie bedürfen auch der darin gelösten Salze und vor Allem des Sauerstoffs der vom Wasser absorbirten Luft zur Athmung. Das Sättigungsvermögen des Wassers für Sauerstoff nimmt, wie die Tabelle Seite 326 zeigt, zu, wenn die Temperatur sinkt. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass — wie Weigelt meint — die Vorliebe mancher Fische für kaltes Wasser, z. B. der Forellen, auf ein erhöhtes Sauerstoffbedürfniss zurückzuführen ist. Vielleicht liegt auch (abgesehen von dem Gehalt an Kohlensäure, Sumpfgas, Schwefelwasserstoff etc.) im Mangel an Sauerstoff der Grund, warum in Wässern mit sehr sumpfigem oder moorigem Untergrund Fische fehlen oder nur in beschränktem Umfange angetroffen werden.

Damit ein Wasser Fischwasser im biologischen Sinne sei, muss es bis zu einem gewissen Grade verunreinigt sein mit salzigen, vielleicht auch unlöslichen, suspendirten Substanzen. Die Menge der in den natürlichen Wässern enthaltenen Salze der Erdalkalien und Alkalien scheint für die Fische von geringerer Bedeutung zu sein, obwohl sehr salzreiche Wässer, z. B. Meerwasser, von vielen Arten gänzlich (Süsswasserfische), von anderen zu bestimmten Zeiten (Wanderfische) gemieden wird. Für letztere mögen indessen, wenn sie Salzwasser mit Süsswasser vertauschen, zugleich auch andere Umstände als der Salzgehalt des Wassers bestimmend sein.

Die Stoffe, welche den offenen Wasserläufen durch städtische oder industrielle Schmutzwässer zugeleitet werden, können hinsichtlich ihrer Natur und physiologischen Wirkung überaus verschiedenartig sein. Man kann im Allgemeinen aber von vornherein sagen, dass jede Verunreinigung, durch welche Fischwasser wesentlich verändert wird, auf die Fische ungünstig einwirken muss.

Versuche darüber, bis zu welchem Grade einem von Fischen bewohnten Wasser fremde Stoffe, ohne merklichen Schaden anzu-

richten, zugeführt werden können, sind in grösserem Maassstabe systematisch erst von C. Weigelt[1]) ausgeführt worden.

Schädigungen auf mechanischem Wege können suspendirte Stoffe durch Erschwerung der Athmung, durch Einbetten des Laiches u. dergl. bewirken. Als besonders gefährlich für den Kiemenapparat ist das aus Sägemühlen dem Wasser sich beimengende Sägemehl zu nennen.

Die Frage, inwieweit verschiedenartige gelöste Stoffe den Fischen verderblich sein können, hat Weigelt an 18 Fischspecies von unterschiedlicher Grösse und von verschiedenen Entwickelungszuständen eingehend untersucht.

Nach seinen Ergebnissen, deren Einzelheiten aus den nebenstehenden Tabellen zu ersehen sind[2]), lassen sich die mineralischen Stoffe hinsichtlich der Giftigkeit für die Fische in die nachfolgende Stufenreihe mit absteigender Schädlichkeit zusammenstellen[3]):

freies Chlor,
schweflige Säure,
Ammoniak,
Schwefelwasserstoff,
Aetzkalk,
freie Mineralsäuren,
fixe Alkalien (Kali- und Natronlauge),
Salze.

Am schädlichsten wirken, Chlor voran, die den Athmungsorganen besonders feindlichen gasförmigen Körper. An tödtlicher Wirkung übertrifft der Aetzkalk die freien Mineralsäuren und fixen Alkalien vermöge mechanischer Angriffe des während der Athmung entstehenden kohlensauren Kalkes auf die Kiemenbläschen.

Die Salze verhalten sich sehr ungleich. Diejenigen der schweren Metalle, mit Einschluss der Thonerde und des Eisens, wirken selbst in mässigen Concentrationen dauernd schadenbringend. Quecksilber-, Kupfer-, Arsen- und selbst Zinkverbindungen tödten nach Eintritt der Seitenlage des Fisches schon in minimalen Mengen. Beachtenswerth ist, dass die für die warmblütigen

---

[1]) Archiv für Hygiene 3 (1885), 39. Die Schädigung von Fischerei und Fischzucht durch Industrie- und Hausabwässer, unter Mitwirkung von O. Saare und L. Schwab.

[2]) Dieselben sind in etwas veränderter Form einer tabellarischen Uebersicht über die Weigelt'schen Versuche entlehnt, welche K. W. Jurisch, Die Verunreinigung der Gewässer, eine Denkschrift etc. Berlin 1890, S. 92 u. ff., aufgestellt hat.

[3]) Die Schädigung der Fischerei durch Haus- und Fabrikabwässer, von C. Weigelt, Berlin 1892.

Tabelle der Versuchswerthe von Weigelt.

Untersuchte Substanz	Betheiligte Industrien	Fischart	Gehalt der Lösung in Theilen pro 100 000 Th. Wasser	Temperatur des Wassers °C.	Dauer der Einwirkung auf die Fische	Verhalten der Fische (S = Seitenlage)
Aethylalkohol	Spiritusfabrikation, Färbereien, Druckereien etc.	Schleie	100	8	2 Stunden	Keine Symptome.
Ammoniak NH_3	Gasanstalten, Ammoniaksodafabrikation	Kleiner Lachs	10	8	21 Minuten	Todt.
		Grosse Forelle	5	8	47 Minuten	Todt.
		Ganz kleine Forellen	2,5	14	2 Stunden	Todt.
		Ganz kleine Forellen	1	8	1 Stunde	Keine dauernde Schädigg.
Ammoniumalaun $(NH_4)_2 Al_2 (SO_4)_4 + 24 H_2O$	Färbereien u. Druckereien	Grosse Forelle	100	7,5	62 Minuten	S., erholte sich in reinem Wasser.
Ammoniumcarbonat $(NH_4) HCO_3$	Gasfabriken, Cloakenreinigung	Kleine Forelle	300	12	30 Minuten	Keine Symptome.
Amylalkohol	Spiritusfabrikation etc.	Grosse Forelle	100	8	2 Minuten	S., erholte sich bald in fliessendem Wasser.
		Schleie	10	8	14 Stunden	Keine Symptome.
Arsenige Säure As_2O_3	Anilinfabriken	Grosse Forelle	10	9	2 Stunden	Keine Symptome.
Arsenigsaures Natron Na_3AsO_3	Anilinfabriken	Schleie	10	8	17 Stunden	Keine Symptome.
		Kleine Forelle	10	16	4 Stunden	Anscheinend ohne Schaden.
		Lachs- u. Forellenbrut	10	16	4 Stunden	Starben bald darauf in frischem Wasser.
		Kleine Forelle	5	12	$2^1/_2$ Stunden	In frischem Wasser noch anderen Tages munter.

Tabelle der Versuchswerthe von Weigelt.

Untersuchte Substanz	Betheiligte Industrien	Fischart	Gehalt der Lösung in Theilen pro 100 000 Th. Wasser	Temperatur des Wassers °C.	Dauer der Einwirkung auf die Fische	Verhalten der Fische (S = Seitenlage)
Arsensaures Natron $HNa_2AsO_4 + 12H_2O$	Anilinfabriken	Kleine Forelle	100	23	2 Stunden	In frischem Wasser am anderen Tage todt.
		Kleine Forelle	100	12	$2^1/_2$ Stunden	In frischem Wasser am anderen Tage noch lebendig.
		Kleine Forelle	50	23	2 Stunden	Keine Symptome.
		Forellenbrut	10	16	4 Stunden	Am and. Morgen in frischem Wasser todt gefunden.
		Ganz kleine Forelle und Forellenbrut	5	12	$2^1/_2$ Stunden	Keine Symptome.
Blutlaugensalz, gelb. $K_4FeCy_6 + 3H_2O$	Färberei	Grosse Forelle	100	8	1 Stunde	Keine Symptome.
Carbolsäure	Gasfabriken und Theerverarbeitung	Schleie	5	6	1 Stunde	In fliessendem Wasser nach 15 Stunden todt.
		Schleie	1	6	15 Stunden	Keine Symptome.
		Grosse Forelle	0,5	6	1 Stunde	Unruhig, erholte sich in fliessendem Wasser.
Chlorcalcium $CaCl_2$	Ammoniaksodafabrikation, Chlorkalkdarst., Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen, Darstellung von chlorsaurem Kali	Schleie	1000	20	19 Stunden	Todt nach 24 Stunden.
		Schleie	1000	6	17 Stunden	Keine Symptome.
		Grosse Forelle	1000	6	15 Stunden	Schnellere Athemzüge, ohne Schaden.
		Grosse Forelle	500	6	2 Stunden	Ohne Schaden.
		Barsch	200	21	1 Stunde	Todt am anderen Tage.
		Rothauge	200	21	2 Stunden	Lebte am anderen Tage.
		Weissfisch	200	21	2 Stunden	Lebte noch nach 2 Tagen.
		Aal	100	21	2 Stunden	Todt am anderen Tage.
		Hecht	100	21	1 Std. 50 Min.	Lebte am anderen Tage.

		Kleine Forelle Kleine Forelle	0,025 „ 0,01 „	14 14	1 Stunde $2^1/_2$ Stunden	In rein. Wass. n. 13 St. todt. Keine Symptome.
Chlormagnesium $Mg\,Cl_2$	Chlorkaliumfabriken, Fabrikation von chlors. Kali	Aale, Rothauge, Schleie Weissfisch	100 100	25 25	2 Stunden 2 Stunden	Am anderen Tage verendet. Noch nach 4 Tagen munter.
Chlornatrium $Na\,Cl$	Seifensiedereien, Gerbereien, bei weissgarem Leder, Kalisalzverarb.	Schleie Grosse Forelle Kleine Forelle	1000 100 30	20 6 12	19 Stunden 15 Stunden 2 Stunden	Hat kein. Schad. genomm. Desgl. Keine Anzeich. v. Schädig.
Chromalaun $Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$	Färbereien u. Druckereien	Grosse Forelle	20	9	$1^1/_4$ Stunde	Keine Symptome.
Cyankalium $K\,Cy$	Gasfabriken	Grosse Forelle Schleie	1 0,5	8 8	12 Minuten 5 Stunden	S., erholte sich wieder. S., n. $3^1/_2$ St. erholte sich in frisch. Wass. langs. wied.
Eisenalaun $K_2Fe_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$	—	Schleie Grosse Forelle Grosse Forelle	100 10 5	7,5 7,5 7,5	16 Stunden 15 Minuten 14 Stunden	Keine Symptome. S., erholte s. i. fliess. Wasser. Keine Symptome.
Eisenchlorid Fe_2Cl_6	Kupfergewinnung aus gerösteten Pyriten	Ganz kleine Forellen u. amerikan. Seeforellenbrut	100	12	55 Minuten	Erholten sich in frischem Wasser.
Eisenvitriol $Fe\,SO_4 + 7\,H_2O$	Kupfergew. a. nassem Wege aus gerösteten Pyriten, aus Pyritlagern und Gewinnungsstätten desselben etc.	Schleie Grosse Forelle Mittlere Forelle Californische Forelle Saibling 7 ganz kl. Forellen Ganz kleine Forellen und Aeschenbrut	100 10 10 10 10 10 5	7,5 7,5 17 17 17 16 14	18 Stunden 16 Stunden 5 Stunden $3^1/_2$ Stunden 2 Stunden 25 Stunden 16 Stunden	Keine Symptome. In frischem Wasser todt nach ca. 24 Stunden. Todt. Todt. Todt. 2 todt, 5 blieben am Leben. Blieben am Leben.
Gerbsäure	Gerberei	Schleie Grosse Forelle	10 5	6 6	13 Stunden 1 Stunde	Keine Symptome. Ohne Einfluss.
Glycerin	Seifensiederei	Schleie	1000	8	16 Stunden	Keine Symptome.

Tabelle der Versuchswerthe von Weigelt.

Untersuchte Substanz	Betheiligte Industrien	Fischart	Gehalt der Lösung in Theilen pro 100 000 Th. Wasser.	Temperatur des Wassers °C.	Dauer der Einwirkung auf die Fische	Verhalten der Fische (S = Seitenlage)
Kalialaun $K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O$	Färbereien, Lackfabriken, Druckereien, Lederfabriken	Mittlere Forelle	10	17	15 Stunden	Todt.
		Californischer Lachs	10	17	6 Stunden	Todt.
		Kl. Forell., Forellen- u. Aeschenbrut	10	10	24 Stunden	Blieben am Leben.
		Ganz kleine Forellen	5	7,5	$15^1/_2$ Stunden	Blieben am Leben.
Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$	Färbereien u. Druckereien	Grosse Forelle	20	9	$1^1/_4$ Stunde	Keine Schädigung.
Kalkhydrat $Ca(OH)_2$	Gerbereien, Bleichereien, Ammoniaksodafabrikation etc.	Mittlere Forelle	7	16	26 Minuten	Todt.
		Mittlere Forelle	3	16	2 Stunden	Keine dauernde Schädig.
Kohlensäure CO_2	—	Grosse Forelle	7,5 (38 ccm im Lt.)	9	2 Stunden	Erholte sich in fliessendem Wasser.
Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$	Kupferbergwerke, galvan. Verkupferung	Grosse Forelle	10	7,5	7 Minuten	S., erholte sich in fliessendem Wasser.
Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$	Färbereien, Chlorkaliumfabriken	Rothauge, Schleie	100	25	2 Stunden	Todt am anderen Tage.
		Weissfisch	100	25	2 Stunden	Am Leben geblieben.
Manganchlorür $MnCl_2$	Chlorkalkfabrikation	Grosse Forelle	100	8	5 Stunden	Keine Schädigung.
Methylalkohol	Spiritusfabrikation	Grosse Forelle	100	8	2 Stunden	Keine Symptome.
Natriumcarbonat, Soda, $Na_2CO_3 + 10H_2O$	Wollwäschereien, Walkereien, Bleichereien, Färbereien, Druckereien	Grosse Forelle	100	6	9 Stunden	Todt.
		Schleie	100	6	14 Stunden	Keine Symptome.
		Kleine Forelle	10	12	2 Stunden	Keine Symptome.

			dig bedeckt			
Oxalsäure ($C_2H_2O_4$)	Färbereien u. Druckereien	Grosse Forelle	10	6	30 Minuten	Keine Schädigung.
Petroleum	—	Grosse Forelle	Das Wasser wurde mit Petrol. vollständ. bedeckt	8	4 Stunden	Keine Symptome.
Quecksilberchlorid $HgCl_2$	Anilinfabriken, Quecksilberbergwerke	Grosse Forelle	5	9	29 Minuten	In reinem Wasser nach 54 Minuten todt.
Rhodanammonium $(NH_4)CyS$	Gasanstalten	Grosse Forelle	10	8	1 Stunde	Keine Symptome.
Salpetersäure HNO_3	Dynamit- u. Anilinfabrikat.	Grosse Forelle	10	6	34 Minuten	S., erholte sich i. fliess. Wass.
Salzsäure HCl	Sulfatfabrikation, Regeneration d. Schwef., Chlorkalkfabrikation, Drahtzieherei, Verzinkungsanstalten, Bleichereien	Kleiner Lachs	10	12	2 Minuten	S., erholte sich in fliessendem Wasser.
		Kleine Forelle	5	6	30 Minuten	Keine Symptome.
Schwefelkohlenstoff CS_2	Oelfabriken	Grosse Forelle	50	8	7 Minuten	S., in frischem Wasser nach 2 Tagen todt.
Schwefelnatrium Na_2S	Sodafabrikation nach Leblanc	Schleie	11,5 abnehmend bis 8,1	20	2 Std. 20 Min.	Erholte sich in frischem Wasser scheinbar, nach 6 Tagen todt.
		Schleie	5,2 bis 3	20	2 Std. 26 Min.	Entfärbte sich, aber erholte sich in frischem Wasser.
Schwefelsäure H_2SO_4	Carbonisirungsanstalten, Drahtziehereien, Färbereien, Stearin- und Paraffinfabriken	Schleie	10	6	18 Stunden	Keine Symptome.
		Kleine Forelle	5	12	30 Minuten	S., erholte sich in fliessendem Wasser.
		Grosse Forelle	1	6	1 Stunde	Keine Symptome.
Schwefelwasserstoff H_2S	Stärke- und Leimfabriken, Regeneration d. Schwef. aus Sodarückständen	Schleie	1	9	3 Stunden	In reinem Wasser nach 8 Tagen todt.
		Grosse Forelle	0,1	9	15 Minuten	S., erholte sich in fliessendem Wasser.

Tabelle der Versuchswerthe von Weigelt.

Untersuchte Substanz	Betheiligte Industrien	Fischart	Gehalt der Lösung in Theilen pro 100 000 Th. Wasser	Temperatur des Wassers °C.	Dauer der Einwirkung auf die Fische	Verhalten der Fische (S = Seitenlage)
Schweflige Säure SO_2	Bleicherei, Sulfitcellulose-fabrikation	Schleie	0,1 mit HCl schwach angesäuert	8	1 Stunde	S., erholte sich in frischem Wasser.
		Grosse Forelle	0,1	8	2 Stunden	Heft. Athmungsbeschwerd.
		Grosse Forelle	0,05 mit HCl schwach angesäuert	—	1 Stunde	S., erholte sich in frischem Wasser.
		Ganz kleine Forellen	0,05 mit HCl schwach angesäuert	8	67 Minuten	Todt.
		Ganz kleine Forellen	0,05	8	30 Minuten	Blieben am Leben.
Seife (gewöhnliche harte)	Wollwäschereien etc.	Californischer Lachs	100 unfiltrirt	—	$1^1/_2$ Stunde	Todt.
		Forelle und californischer Lachs	100 filtrirt	—	2 Stunden	Keine Symptome.
Theer	—	Schleie	20	8	28 Stunden	Matt, erholte sich in frischem Wasser.
Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$	Färbereien	Schleie	100	25	1 Stunde	Lebte am anderen Tage.
		Hecht	100	25	10 Minuten	Lebte am anderen Tage.
Zinnsalz $SnCl_2 + 2H_2O$	Färbereien u. Druckereien	Hecht, Barsch, Rothauge, Schleie	100	25	4 M. bis 2 St.	Tödtlich für alle Fische.

Organismen nicht nur unschädlichen, sondern als Heilmittel sogar geschätzten Salze des Eisens und Aluminiums (Alauns) den Fischen gegenüber giftige Eigenschaften entwickeln, indem schon wenige Milligramme der genannten Metallsalze pro Liter ein Fischwasser derartig vergiften, dass ernste Schädigungen an Leben und Gesundheit der Fische entstehen.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien wurden in grossen Mengen ertragen, und auch freie Säuren und fixe Alkalien, Aetzkalk ausgenommen, erwiesen sich in nicht unbeträchtlichen Mengen als unschädlich, sofern die Thiere nach Eintritt der Seitenlage in reines Wasser übergeführt worden waren.

Die vorstehenden Tabellen lassen erkennen, dass die verschiedenen Substanzen auf verschiedene Fischarten zuweilen in ungleicher Weise schädlich einwirken und dass ferner auch die Temperatur des Wassers nicht ohne Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit der Thiere zu sein scheint, indem diese zunimmt, wenn jene sinkt, was möglicherweise wieder mit der Zunahme des Sauerstoffgehalts des Wassers in Beziehung steht.

Weigelt weist selbst darauf hin, dass die bei seinen Laboratoriumsversuchen gewonnenen Zahlen nur bedingten Werth besitzen. Seinen künstlich hergestellten, verhältnissmässig stark concentrirten Lösungen, in welche er die Versuchsfische einsetzte, konnten die Thiere meist nur einen kurzen Widerstand entgegensetzen. Die hierbei erhaltenen Daten können daher höchstens als Grenzwerthe für die benutzten Substanzen für den Fall acuter Vergiftung aufgefasst werden, für Vergiftungen der chronischen Form, wo minimale Mengen zureichend sein können, kann man sie selbstverständlich nicht in Anspruch nehmen.

Direct giftig wirken auch manche organische Körper, welche, wie z. B. Cyanverbindungen, Phenole, manche Farbstoffe etc., durch die Abwässer chemischer Fabriken den Wasserläufen zugeführt werden; indirect schädlich wirken manche organische Stoffe durch die bei der Fäulniss auftretenden Zersetzungsproducte und den dabei stattfindenden Verbrauch des zur Athmung erforderlichen, vom Wasser absorbirten Luftsauerstoffs. Dagegen nehmen manche Fische gern frische, menschliche Fäcalien als Nahrung auf.

Auch die Fische sind durch niedere Organismen veranlassten Infectionskrankheiten unterworfen, deren Ausbruch häufig durch Verunreinigung und Versumpfung des Untergrundes der Gewässer vorbereitet und begünstigt werden dürfte.

In den Jahren 1878 und 1879 brachen in England und Schottland unter den Flussfischen (Lachse, Aale, Forellen) tödt-

liche Seuchen aus, die von den Beobachtern auf einen Pilz (Saprolegnia ferax) zurückgeführt wurden. Hofmann beobachtete, dass unter dem Einfluss der Wucherung von Saprolegnia und Mucor mucedo viele Fische starben. Eine typhusähnliche Seuche unter den Barschen (Perca fluviatilis) des Genfer Sees und einiger einmündender Bäche, der Hunderttausende von Barschen zum Opfer fielen, während andere Arten völlig verschont blieben, haben Forel und du Plessis (1867 bis 1868) beobachtet. Giaxa beobachtete an der Oberfläche von Muränen vorkommende, wahrscheinlich durch einen bestimmten Mikrococcus verursachte Geschwürbildungen [1]).

R. Emmerich und E. Weibel [1]) untersuchten eine heftige, unter den Forellen einer Fischzuchtanstalt ausgebrochene, typische Infectionskrankheit, eine „epidemische Furunculose mit Ausgang in Septico-Pyämie“, als deren Ursache eine bestimmte Bakterienart mit sehr charakteristischen biologischen Eigenschaften und hochgradiger Infectiosität erkannt wurde. Die Seuche trat seit October 1888 regelmässig jedes Jahr zur Laichzeit (October bis Januar) auf. Alle Gegenmaassregeln, die peinlichste Reinhaltung der Weiher, hatten nichts genützt, bis man beobachtete, dass das Wasser eines in ganz sumpfigem Terrain gelegenen Teiches, trotz häufiger Reinigung und stets reinen Zuflusses, aus dem umgebenden Boden Verunreinigungen aufnahm. Durch ausgiebige Drainage des Untergrundes wurde die Umgebung des Teiches trocken gelegt, womit die Seuche verschwand.

L. Pfeiffer-Weimar [2]), spricht als Ursache ausgedehnter Erkrankungen bei Barben, Aeschen, Hechten und Schleien Myxosporidien verschiedener Art an, die je nach ihrer Art und der Gattung der Fische verschiedene Organe oder Gewebe befallen und bewohnen.

---

[1]) Diese Angaben sind einer Publication von Emmerich und Weibel entnommen: Ueber eine durch Bakterien erzeugte Seuche unter Flussfischen. Archiv für Hygiene 21 (1894), 1.

[2]) Die Zellerkrankungen und die Geschwulstbildungen durch Sporozoen. Jena 1893.

VI.

Die Verunreinigung der Wasserläufe durch Abwässer und ihre Begutachtung.

Durch die andauernde und reichliche Zufuhr städtischer oder industrieller Abwässer in die Flüsse können diese in einem Grade verunreinigt werden, dass ihre Wassermenge für die gehörige Verdünnung und ihre selbstreinigende Wirkung für die Bewältigung der zugeführten Schmutzstoffe nicht mehr ausreichen, so dass das Wasser für die wirthschaftlichen und gewerblichen Zwecke der unteren Flussanlieger dauernd ungeeignet wird.

Von dem anerkannt gründlichsten Reinigungsverfahren für Schmutzwässer, der Ueberrieselung hierzu geeigneter Felder, können mit Rücksicht auf den nicht unbedeutenden Aufwand an Capital gewöhnlich nur städtische Gemeinwesen und grössere industrielle Anstalten Gebrauch machen. Häufig verbietet auch die Ortsbeschaffenheit derartige Anlagen und zudem eignen sich viele, z. B. metallsalzreiche Abwässer überhaupt nicht für die Berieselung. Die mechanische und chemische Reinigung führt aber, wie wir bereits wissen, weniger zu einer wirklichen Reinigung, als vielmehr zu einer blossen Klärung, d. h. Entfernung der aufgeschwemmten Fremdkörper.

Die Industrie hat ein leicht zu verstehendes Interesse daran, sich der nutzlosen und lästigen Schmutzwässer auf die einfachste und billigste Art zu entledigen. Sie hat daher die Neigung, ihre Abwässer entweder ohne Weiteres ungereinigt oder doch nur mangelhaft gereinigt den öffentlichen Wasserläufen zu übergeben. Die meisten Klagen über Verunreinigungen der Gewässer richten sich desshalb auch gegen den Betrieb von Fabriken, Salinen und Bergwerken. Welcher Art diese Verunreinigungen sein können, haben wir schon in einem früheren Capitel kurz angedeutet (S. 27).

Für häusliche und landwirthschaftliche wie für industrielle und gewerbliche Zwecke [1]) sind fast durchgehends reinere Wässer, wie sie von der Natur im Quell- und Flusswasser durchschnittlich geboten werden, erforderlich. Eine erhebliche Verunreinigung beeinträchtigt die Verwendbarkeit eines Wassers oder macht es ganz unbrauchbar, wodurch die Anlieger des unteren Flussgebietes in der Ausübung ihrer Rechte am Wasser geschädigt werden. Lassen sich die aus der Wasserverunreinigung entstandenen Uebelstände nicht beseitigen, oder ist eine befriedigende Vereinbarung auf gütlichem Wege zwischen den Betheiligten nicht möglich, so ist die Folge, dass die Geschädigten auf dem Wege des Civilprocesses ihren Beschwerden und Ansprüchen Geltung zu verschaffen suchen.

Genau präcisirte Vorschriften über den Grad, bis zu welchem einem Wasser fremde Stoffe zugeführt werden dürfen, sind bis jetzt in den deutschen Gesetzgebungen im Allgemeinen nicht vorgesehen. Dadurch ist die richterliche Entscheidung wesentlich an die Begutachtung durch den beigezogenen Sachverständigen gebunden. Bei der Grösse der in solchen Fällen im Spiele stehenden Werthobjecte volksgesundheitlichen oder volkswirthschaftlichen Inhaltes und im Hinblick auf die folgenschwere Bedeutung eines hierauf bezüglichen Gutachtens erscheint es uns geboten, auf die Hauptpunkte hinzuweisen, welche der Chemiker oder Hygieniker bei Abgabe eines Gutachtens im Auge behalten muss. Dabei dürfte es ihm nützlich sein, die rechtlichen Eigenthums- bezw. Nutzungsrechte der Uferbesitzer in ihren Grundzügen zu kennen. In der kurzen Darstellung, in welcher wir diese zunächst zu erläutern versuchen, folgen wir den bezüglichen Ausführungen von C. Hager [2]) in seiner Abhandlung: „Ueber die Aufnahme des Wasserrechts in das bürgerliche Gesetzbuch für das Deutsche Reich, mit besonderer Rücksicht auf die Frage der Flussverunreinigung durch Fabrikabwässer.“

Die wasserrechtlichen Verhältnisse im Deutschen Reiche sind nicht reichsgesetzlich geregelt, sondern unterstehen den Landesgesetzen der Bundesstaaten. Uebereinstimmend in allen Wasser-

---

[1]) Man vergleiche die voranstehenden Capitel. — Hierher zu rechnen sind auch die Gewerbe, welche das Wasser als Triebkraft benutzen, vorab das Müllergewerbe. Die Beschwerden der Müller über Verunreinigung des Triebwassers sind meist damit begründet, dass durch unreines Wasser die hölzernen und eisernen Theile des Wasserwerkes angegriffen werden oder eine häufigere Reinigung desselben nothwendig machen.

[2]) Berlin 1890, bei Puttkammer und Mühlbrecht.

gesetzen sind die schiffbaren Flüsse öffentlich. In einzelnen Gesetzen sind auch die nicht schiffbaren Flüsse öffentlich, in anderen unterliegen sie, unter Benennung als Privatflüsse, mehr oder minder beschränkten Gebrauchsrechten der Anlieger. Nur im bayerischen Recht sind die nicht schiffbaren Flüsse — jedoch mit vielen Beschränkungen — im Privateigenthum der angrenzenden Grundbesitzer.

In allen Gesetzgebungen ist das geschlossene Wasser und dessen Abfluss bis zur ursprünglichen Grenze des Grundstücks Privateigenthum.

Ein volles Eigenthumsrecht an Privatflüssen ist den Anwohnern von keiner Gesetzgebung eingeräumt und in öffentlichrechtlicher Hinsicht auch undurchführbar. Denn mit Rücksicht auf den ungestörten Betrieb der Schifffahrt auf dem unteren (öffentlichen) Flusslauf sowie zur Verhütung von Hochwassergefahren muss sich der Staat bestimmte Einspruchs- und Verwaltungsrechte vorbehalten. Der letztere Zweck erfordert eine von Zeit zu Zeit stattfindende Räumung und Reinigung des Flussbettes oder sonstige Maassnahmen, deren gründliche und planmässige Durchführung durch die Angrenzer, besonders bei stark parcellirtem Grundbesitz, nicht zu erwarten ist und deren Lasten mit dem aus dem vorüberfliessenden Wasser gezogenen Nutzen in keinem äquivalenten Verhältniss ständen.

Derartige Einschränkungen stehen aber mit dem Begriff der Ausschliesslichkeit des Eigenthums im Widerspruch [1]). Daher kann auch an Privatflüssen von einem Eigenthum der Anlieger an die durch den Fluss repräsentirte Sache nicht die Rede sein. Damit stimmen, obwohl in einzelnen Fällen vom preussischen Obertribunal und von dem Reichsgericht in entgegengesetztem Sinne entschieden

---

[1]) Nach dem allgemeinen Landrecht in Preussen I, 8. §. 1. heisst Eigenthümer „Derjenige, welcher befugt ist, über die Substanz einer Sache, oder eines Rechtes, mit Ausschliessung Anderer, aus eigener Macht, durch sich selbst oder einen Dritten zu verfügen“.

§. 9: „Zum vollen Eigenthum gehört das Recht, die Sache zu besitzen, zu gebrauchen und sich derselben zu begeben.“

§. 13: „Der Eigenthümer ist von dem Gebrauch seiner Sache, soweit es die Gesetze nicht ausdrücklich verordnen, Niemandem Rechenschaft zu geben schuldig.“

§. 25: „Einschränkungen des Eigenthums müssen also durch Natur, Gesetze oder Willenserklärungen bestimmt sein.“

§. 26: „Jeder Gebrauch des Eigenthums ist daher erlaubt und rechtmässig, durch welchen weder wohlerworbene Rechte eines Anderen gekränkt, noch die in den Gesetzen des Staates vorgeschriebenen Schranken überschritten werden.“

wurde, auch die meisten landrechtlichen Schriftsteller überein, dass nämlich — wir bedienen uns der Worte Hager's — „die Natur der fliessenden Wasserwelle als einer der festen körperlichen Grenzen entbehrenden Sache ein ausschliessliches Herrschaftsverhältniss verbiete".

Die Rechte der Flussanlieger erstrecken sich somit auch an Privatflüssen nur auf die Nutzungsbefugniss am Wasser. Aus dem Wesen des Wassers und des Flussbettes ergeben sich aber wiederum Einschränkungen der gesammten Nutzung am Wasser und am Flussbett. „Denn" — so heisst es z. B. in einer Entscheidung des Reichsgerichts (V. Civilsenat) vom 26. Mai 1888 — „jede Benutzung eines Privatflusses ist unzulässig, welche einen anderen Adjacenten in der erlaubten eigenen, nicht aussergewöhnlichen Nutzung beeinträchtigt; das Benutzungsrecht des Einen besteht nur in seiner Beschränkung durch das des Anderen."

Maassgebend in Fragen der Flussverunreinigung ist das Reichsgericht, welches bei Entscheidung von Immissionsprocessen seit einem Erkenntniss vom 2. Juni 1886 constant von dem schon im römischen Recht begründeten Satz ausging, „dass der Eigenthümer eines Grundstückes alles das von dem Eigenthümer des Nachbargrundstückes dulden muss, was als regelmässige Folge der gemeingebräuchlichen Eigenthumsausübung erscheint, wie mässigen Rauch, Staub u. dergl., während er zum Widerspruche berechtigt ist, wenn die Ueberleitung derartiger Stoffe durch die Luft in ungewöhnlichem Maasse, etwa in Folge eines besonderen aussergewöhnlichen Gebrauches des Nachbargrundstückes geschieht", ein Satz, welchen das Reichsgericht ohne Bedenken auch auf die Zuleitungen durch Vermittelung des fliessenden Wassers ausdehnte.

Den gleichen Grundsatz der Duldungspflicht spricht der §. 850 des Entwurfs eines deutschen bürgerlichen Gesetzbuches — in welchem eine reichsgesetzliche Wassergesetzgebung nicht vorgesehen ist — aus, mit dem Unterschiede, dass an Stelle des Gemeinüblichen die Ortsüblichkeit gesetzt wird [1]).

---

[1]) Nach dem Entwurf für das Reichscivilgesetzbuch würden in Fällen von Flussverunreinigung, welche Störung in der Ausübung der Grunddienstbarkeit nach sich ziehen, die Bestimmungen über Störungen in der Ausübung der Servitut, §. 979, Anwendung finden müssen, wonach der Richter zu prüfen und die Zulassung der Klage davon abhängig zu machen hätte, 1. ob der klägerische Adjacent seine Gebrauchsrechte innerhalb eines Jahres vor der Hinderung oder Störung einmal ausgeübt hat, 2. ob der beklagte Eingriff thatsächlich in der Ausübung seiner Gebrauchsrechte am Flusse den Adjacenten verhindert oder in deren Ausübung gestört hat.

Die Pflicht des unterhalb liegenden Uferbesitzers, dass er sich die Zuleitungen durch das fliessende Wasser, mögen sie in einer blossen Vermehrung des Vorrathes oder in der Beimengung fremder Stoffe bestehen, welche das Maass des Regelmässigen, Gemeinüblichen nicht überschreiten, gefallen lasse, begründet das Reichsgericht damit, dass der Wasserlauf „innerhalb seines Zuflussgebietes der von der Natur gegebene Recipient ist, nicht bloss für das aus dem Boden und von dessen Oberfläche von selbst abfliessende Wasser, sondern vermöge der Bedingungen, unter denen menschliche Ansiedelung und Bodenbenutzung naturgemäss vor sich gehen muss, auch für dasjenige Wasser, das aus wirthschaftlichen Gründen künstlich fortgeschafft werden muss, wie nicht minder für mancherlei Stoffe, welche dem wirthschaftlich benutzten Wasser sich beimengen und vor dessen Ableitung nicht wieder ausgeschieden werden können".

Auch die Fischereigesetzgebung ist Landessache, mit der sich das Reich bis jetzt nicht befasst hat. Die Bestimmungen, welche im Interesse der Fischerei erlassen worden sind, beziehen sich zum Theil auf den Schutz des Laichs (Laichschonreviere) und der unausgewachsenen Fische (Mindestmaasse), sowie der Fische während der Laichzeiten (Fischschonreviere); zum Theil wenden sie sich gegen den Raubfang mit unerlaubten Fanggeräthen, zum Theil gegen die Schädigung der Fischerei durch bauliche Vorrichtungen (Fischleitern, Turbinennetze) oder durch die Verunreinigung der Wasserläufe durch fremde Stoffe [1]).

Zu der Frage der thunlichsten Fernhaltung von Schädigungen der Fischerei durch die Abflüsse der Industrie nehmen die einzelnen Bundesstaaten einen verschiedenen Standpunkt ein [2]).

Bayern unterstellt sie der Wasserpolizei.

Preussen [3]) bestimmt Folgendes: „Es ist verboten, in die Gewässer aus landwirthschaftlichen oder gewerblichen Betrieben

---

[1]) Näheres bei Schönberg, Handbuch der politischen Oekonomie, Tübingen 1891. — Buchenberger, Fischereirecht und Fischereipflege im Grossherzogthum Baden, nach amtlichen Quellen dargestellt. Tauberbischofsheim 1888.

[2]) Die bezüglichen Mittheilungen sind K. v. Stengel, Wörterbuch des deutschen Verwaltungsrechts, Freiburg 1890/91, 1, 417, entnommen.

[3]) Der Entwurf eines preussischen Wassergesetzes, amtliche Ausgabe, Berlin 1894, enthält folgende Vorschriften zur Reinhaltung der Gewässer:

§. 24. „Es ist verboten, in ober- oder unterirdische Gewässer abzuführen oder sonst einzubringen:

a) Stoffe von solcher Natur, dass durch die Abführung oder sonstige Einbringung eine ansteckende Krankheit verbreitet werden kann;

Stoffe von solcher Beschaffenheit und in solchen Mengen einzuwerfen, einzuleiten oder einfliessen zu lassen, dass dadurch fremde Fischereirechte geschädigt werden können. Bei überwiegendem Interesse der Landwirthschaft oder der Industrie kann das Einwerfen oder Einleiten solcher Stoffe gestattet werden. Soweit es die örtlichen Verhältnisse zulassen, soll dabei dem Inhaber der Anlage die Ausführung solcher Einrichtungen aufgegeben werden, welche geeignet sind, den Schaden für die Fischerei möglichst zu beschränken".

Den gleichen Standpunkt nehmen Baden[1]) und Hessen mit fast gleichlautenden Bestimmungen ein. In Baden existirt aber noch eine im Verordnungswege erlassene eingehende Instruction[2])

---

b) Stoffe von solcher Beschaffenheit und in solcher Menge, dass die Abführung oder sonstige Einbringung
   1. eine gesundheitsschädliche Verunreinigung des Wassers oder der Luft,
   2. eine erhebliche Belästigung des Publicums zur Folge haben kann.

Welche Stoffe und welche Mengen unter dieses Verbot fallen, bestimmt der Oberpräsident der Provinz."

§. 25. „Durch königliche Verordnung können die Bestimmungen des §. 24 auf Meeresbuchten und Haffe ausgedehnt werden."

§. 26. „Das Rösten von Flachs und Hanf in Wasserläufen ist verboten."

§. 27. „Dungstätten und Abortgruben müssen auf Anfordern der Polizeibehörde so eingerichtet werden, dass durch sie eine Verunreinigung von Wasserläufen unbedingt, von anderen ober- oder unterirdischen Gewässern aber insoweit ausgeschlossen ist, als dadurch gesundheitsschädliche Folgen entstehen können."

[1]) Siehe Buchenberger, loc. cit. Seite 25.

[2]) §. 22 der Landes-Fischerei-Ordnung vom 3. Februar 1888 für Baden bestimmt:

„Wenn die Genehmigung beziehungsweise Untersagung der Einleitung von fremden Stoffen in ein Fischwasser in Frage steht (Art. 23 des Wassergesetzes. Art. 4 des Gesetzes vom 3. März 1870), so sind bei der Beurtheilung der Frage, ob und in welcher Mischung die betreffenden Stoffe als für den Fischbestand schädlich zu erachten, und welche Maassregeln zur thunlichen Verhütung des Schadens anzuwenden sind, die nachstehenden Grundsätze zu beachten."

„I. Die Einleitung von schädlichen Abgängen irgend welcher Zusammensetzung darf erst dann gestattet werden, wenn nachgewiesen ist, dass deren Beseitigung auf anderem Wege, oder dass eine Aufarbeitung derselben nicht ohne unverhältnissmässigen Aufwand als durchführbar sich erweist. Im Falle der Gestattung der Einleitung ist dieselbe jedenfalls von folgenden Voraussetzungen abhängig zu machen:

a) Die Abgänge müssen die im gegebenen Falle mögliche chemische oder mechanische Reinigung und eine Verdünnung mit den etwa vorhandenen reineren Abwässern erfahren;

b) die Einleitung der Abgänge hat in allen Fällen, in denen von einer nur periodisch erfolgenden Einleitung Gefahren für den Fischbestand

gegen die Verunreinigung der Fischwässer, die mit fast gleichem Wortlaut nach der Baseler Uebereinkunft vom 22. October 1883 zwischen Baden, Elsass-Lothringen und der Schweiz auch in den beiden letztgenannten Ländern erlassen wurde.

Sachsen bestimmt, dass die unmittelbare oder mittelbare Einführung von Stoffen in Fischwasser, welche durch Veränderung der Beschaffenheit des Wassers den Fischen verderblich werden, verboten werden können. Diese Verbotsmöglichkeit ist aber durch beigefügte Ausnahmen zu Gunsten von gewerblichen und anderen Anlagen, welche bei Publication des Fischereigesetzes schon bestanden haben, sehr eingeschränkt. Zugleich wird kraft des Gesetzes ausnahmslos verboten „das Einwerfen von ungelöschtem Kalk, Gaskalk, Chlorkalk, Theer und anderen, der Fischerei schädlichen Stoffen in Fischwasser“.

Sehr abgeblasst sind, nach v. Stengel, die Vorschriften des württembergischen Fischereigesetzes.

Die Interessen, welche durch die Verunreinigung der Wasserläufe verletzt werden können, sind entweder gesundheitlicher und hauswirthschaftlicher Natur, oder es sind industrielle Interessen, oder Interessen der Fischerei.

---

zu befürchten sind, in allmählicher, auf den ganzen Tag gleichmässig vertheilter Weise zu erfolgen;

c) die Ableitung soll, wo immer die Beschaffenheit der Wasserläufe es gestattet, in Röhren oder Canälen erfolgen, welche bis in den Strom des Wasserlaufes reichen und unter dem Niederwasser ausmünden, jedenfalls aber derart zu legen sind, dass eine Verunreinigung der Ufer ausgeschlossen bleibt.“

„II. Stoffe der nachstehend verzeichneten Beschaffenheit dürfen unter keinen Umständen in Fischwasser eingeleitet werden.

1. Flüssigkeiten, in welchen mehr als 10 Proc. suspendirte und gelöste Substanzen enthalten sind;
2. Flüssigkeiten, in welchen die nachverzeichneten Substanzen in einem stärkeren Verhältniss als in demjenigen von 1 : 1000 (beim Rhein von 1 : 200) enthalten sind, nämlich: Säuren, Salze, schwere Metalle, alkalische Substanzen, Arsen, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetalle, Schwefligsäure und Salze, welche Schwefligsäure bei ihrer Zersetzung liefern;
3. Abwässer aus Gewerben und Fabriken, welche feste fäulnissfähige Substanzen enthalten, wenn dieselben nicht durch Sand- oder Bodenfiltration gereinigt worden sind;
4. chlor- oder chlorkalkhaltige Wässer und Abgänge der Gasanstalten und Theerdestillationen, ferner Rohpetroleum und Producte der Petroleumdestillation;
5. Dampf und Flüssigkeiten, deren Temperatur 40⁰ R. (50⁰ C.) übersteigt.“

Buchenberger. loc. cit. Seite 61.

Ist eine Stadt oder eine Ortschaft nicht in der Lage, ihren Bedarf an Trinkwasser aus Quell- und Grundwasser zu decken, sondern ist sie auf die Benutzung von Flusswasser angewiesen, so muss für die Frage, ob diesem an oberhalb gelegenen Stellen städtische, gewerbliche oder industrielle Abwässer zugeleitet werden dürfen, entscheidend sein, ob das Wasser alsdann für Genusszwecke noch zu gebrauchen ist, d. h. ob es hinsichtlich der Unschädlichkeit und Appetitlichkeit den Anforderungen noch genügt, die wir bereits in dem Capitel über das Trinkwasser formulirt und begründet haben.

Unbedingt zu verlangen ist die Unschädlichkeit der zu Genusszwecken gebrauchten Wässer. Es sollen also mit den Abwässern weder toxische Substanzen, noch lebende Krankheitserreger in das Wasser gelangen.

Indessen ist zu bedenken, dass im einen wie im anderen Falle eine schädigende Wirkung nur von einer gewissen, relativen Menge der im Wasser vorhandenen schädlichen Stoffe zu erwarten ist, dass somit zu einer Intoxication nicht beliebig kleine Mengen, etwa verschwindend geringe Spuren des Giftes ausreichen, zu einer Infection mehr als ein Keim erforderlich ist. Starke Verdünnung wirkt also auf die Infectionsgefahr abschwächend ein, in ähnlicher Weise, wie sie die toxischen Eigenschaften der Abwässer verschwinden lässt.

Glaubt man in einem bestimmten Falle von der Forderung, dass einem zu Genusszwecken dienenden Wasserlauf im obigen Sinne als schädlich erkannte Abwässer überhaupt nicht zuzulassen sind, ausnahmsweise einmal abweichen zu können, so muss jedenfalls durch eine ausserordentliche Verdünnung jede Gefahr einer Gesundheitsschädigung beseitigt sein. Was den Einlass infectiöser Keime betrifft, so muss ausserdem die Entfernung zwischen der Einlassstelle der eventuell solche Keime enthaltenden Abwässer und der Entnahmestelle des Wassers für die Wasserversorgung eine so grosse sein, dass inzwischen ein Absterben oder Niedersinken der pathogenen Keime stattgefunden hat. Das Eintreten dieses Ereignisses lässt sich durch directen Nachweis nicht bestimmen, man trifft aber wohl das Richtige, wenn man die Zone des gefährdeten Gebietes so weit annimmt, als sich die Selbstreinigung des Flusses erstreckt. Ist die Zahl der Bakterien eines Flusswassers nach dem Einlass von Abwässern wieder auf die Zahl vor dem Einlass gesunken, dann hat man ein Recht, anzunehmen, dass auch die pathogenen Keime aus dem Wasser wieder verschwunden sind. Die Länge dieses Weges richtet sich,

wie Seite 597 angegeben ist, nach den verschiedensten Factoren; dabei darf nicht vergessen werden, dass der Gehalt der Flusswässer an gelösten organischen und anorganischen Substanzen einen wesentlichen, und zwar conservirenden Einfluss auf die krankheiterregenden Keime ausübt. Es macht also einen Unterschied, ob die Abwässer einer Stadt in einen reinen Bergstrom oder z. B. in die durch Bergbauabwässer stark salzhaltige Elbe geleitet werden.

Die Verwerthbarkeit des verunreinigten Wassers ist somit nicht allein von der Natur und absoluten Menge der zugeleiteten fremden Stoffe abhängig, sondern wesentlich mitbedingt durch den Verdünnungsgrad, den sie durch die Wassermenge des Flusses erfahren. Ist die letztere so gross, dass seine Beschaffenheit nur unwesentlich verändert wird, oder ist die Entnahmestelle für den Gebrauch des Wassers als Trinkwasser so weit von dem Orte der Abwasserzuleitung entfernt, dass der Fluss seine selbstreinigende Wirkung in hinreichendem Maasse entfalten kann, so wird auch die Appetitlichkeit nicht mehr in Frage zu stellen sein, zumal man zum Trinken bestimmtes Flusswasser noch einer besonderen Reinigung durch Filtration zu unterwerfen pflegt, durch welche wenigstens die gröberen suspendirten Stoffe und darunter die meisten Bakterien entfernt werden.

Ein grundsätzliches Verbot des Einlassens von Abwässern in die Wasserläufe, die zugleich als Trinkwasserlieferanten dienen müssen, wäre daher nicht gerechtfertigt; ein Verbot der Zuleitung müsste vielmehr in jedem einzelnen Falle von den Ergebnissen der örtlichen Besichtigung und der chemischen und bakteriologischen Untersuchung abhängig gemacht werden.

Dient das Flusswasser weniger zum Trinken, als zu häuslichen Reinigungen, zum Spülen, Waschen, Baden, zum Tränken des Viehes u. dergl., so wird man wenigstens hinsichtlich der Appetitlichkeit weniger strenge Anforderungen stellen, als im ersteren Falle.

Auch wird man zuweilen einen Unterschied machen dürfen, ob es sich um die Abstellung langjährig bestehender Missstände handelt, oder um die Zulassung von Abwässern neu zu erstellender Anlagen, z. B. Fabriken. Lässt man die Errichtung einer abwasserliefernden Fabrik an einem Flusse zu, so muss man ihr auch die Möglichkeit gewähren, sich ihrer Schmutzwässer zu entledigen, deren Reinigung nur eine relative sein kann und in erster Linie von der Leistungsfähigkeit der Reinigungsmethode abhängt. Lässt der Betrieb einer Neuanlage bedeutende Uebelstände in hygienischer Hinsicht erwarten, so ist es leichter, die amtliche Concession

zu ihrer Errichtung zu verweigern, als der bereits bestehenden Forderungen aufzuerlegen, denen sie nicht nachkommen kann und deren Nichterfüllung möglicherweise die Einstellung des Betriebes und einschneidende volkswirthschaftliche Benachtheiligungen nach sich zieht. Man kann daher nur soweit auf die Reinhaltung der offenen Gewässer dringen, als es mit den entgegenstehenden Interessen vereinbar ist, wobei natürlich auf die gesundheitlichen stets das grössere Gewicht zu legen ist, vor welchen alle anderen zurücktreten müssen.

Grobe, zu Schlammbildungen führende Verunreinigungen von Flüssen können für deren Anwohner durch üble Ausdünstungen, besonders beim Sinken des Wasserspiegels, wenn nicht gerade gesundheitsschädliche Wirkungen, so doch erhebliche, zuweilen ganz unerträgliche Belästigungen hervorrufen, deren Beseitigung durch entsprechende vorausgegangene Reinigung der zuzuführenden Schmutzwässer angestrebt werden muss. Es sei aber hier daran erinnert, dass stinkende Exhalationen von Gewässern nicht immer auf eine Versumpfung durch verunreinigende Zuflüsse zurückgeführt werden dürfen — die Processe der Reisstärkefabrik zu Salzuflen bieten hierfür ein beredtes Zeugniss[1]) —, sondern dass sie auch durch die Fäulniss in grosser Menge absterbender Wasserpflanzen (Algen) und Wasserthiere veranlasst sein können, deren massenhaftes Absterben selbst durch schädliche Zuleitungen, theilweises Austrocknen der Flussbette in Folge von Stauwerken, Flusscorrectionen, grosse Trockenheit etc. bedingt worden ist.

Handelt es sich um die Zulassung von Abwässern in kleinere Flussläufe, so ist es von grosser Bedeutung, die Schwankungen des Flusses im Wassergehalt zu kennen, indem die Menge der zugeführten Schmutzstoffe (die man bei Neuanlagen aus der Grösse des Betriebes berechnen kann und die für Städte und die meisten Industriezweige annähernd bekannt ist) nicht etwa nach dem höchsten, sondern nach dem niedrigsten Wasserstande des Jahres zu bemessen ist.

Verschiedentliche Missstände können sich, zumal bei langsam fliessendem Wasser, daraus ergeben, dass die Schmutzwässer mit dem Flusswasser nicht gehörig vermischt werden. Specifisch schwerere Flüssigkeiten sinken nach dem Einlassen im Flusswasser nieder und fliessen auf dem Boden des Flussbettes auf weite Strecken hin fast unverdünnt weiter. Suspendirte Stoffe scheiden

---

[1]) Siehe Zeitschrift für angewandte Chemie 1889 und 1890; Referat in F. Fischer's: Das Wasser etc., Berlin 1891, S. 147 u. ff.

sich schon in der Nähe der Einleitungsstelle ab und geben zur Bildung von Schlammbänken Anlass. Geeignete Einleitungs- und Mischungsvorrichtungen, Abfang der suspendirten Stoffe durch Filter und Schlammfänge verhindern derartige Missstände.

Andere, namentlich für die Fischerei empfindliche Uebelstände entspringen aus dem von den meisten Fabriken beliebten Verfahren, die Abwässer nicht in continuirlichem Strome, sondern stossweise den Wasserläufen zu übergeben.

Für Industrie und Gewerbe ist es selbst von grösster Wichtigkeit, dass das Flusswasser, auf dessen Benutzung sie angewiesen sind, nicht ungebührlich verunreinigt werde. Wir haben oben (Seite 769) gezeigt, dass die meisten Industriezweige reines, klares Wasser erfordern, und dass erhebliche Verunreinigungen desselben durch suspendirte oder gelöste, mineralische und organische Substanzen seine Verwendbarkeit beeinträchtigen oder ganz in Frage stellen. Die Anforderungen, welche die einzelnen Industriezweige in dieser Hinsicht an das Wasser stellen, sind aber sehr ungleichartig. Trübe, stark gefärbte Wässer sind stets unzulässig; dagegen sind zuweilen harte, selbst eisenhaltige Wässer nicht unwillkommen, während im Allgemeinen weiche, der Qualität guter Trinkwässer sich nähernde Wässer am vortheilhaftesten, wenn auch nicht immer unbedingt erforderlich sind.

Verunreinigungen des Wassers durch Mikroorganismen sind besonders für die Gährungsgewerbe bedenklich.

Die Einsicht, dass die Zuleitung der Abwässer in die Wasserläufe nothwendig und eine bestimmte, damit verbundene Verunreinigung derselben unvermeidlich ist, sodann das einigende Moment gleichartiger Interessen führen zwischen Industriellen in Fragen der Flussverunreinigung gewöhnlich zu beiderseits befriedigender Lösung der entstandenen Differenzen. Unversöhnlicher zeigen sich dagegen häufig die Gegensätze zwischen diesen einerseits und communalen, land- und fischwirthschaftlichen, auch kleingewerblichen Interessenten andererseits, so dass der Streit um die Reinhaltung der Gewässer vorwiegend zwischen diesen beiden feindlichen Parteien ausgefochten wird.

Man hat den von Jahrzehnt zu Jahrzehnt sich augenscheinlich vollziehenden Rückgang der Fischerei in nächste Beziehung zu dem enormen Aufschwung der Industrie und zu der im gleichen Maasse steigenden Verunreinigung der offenen Gewässer durch dieselbe in Verbindung gebracht. Doch darf die Industrie für den Niedergang der Fischerei nicht ausschliesslich verantwortlich gemacht werden.

Längst schon vor dem Zeitalter der Industrie hat man über die Abnahme des Fischreichthums der Flüsse geklagt. Die nächsten Gründe dafür lagen in der gesteigerten Nachfrage und einem immer rücksichtsloser betriebenen Raubfang der Fische durch die wachsende Bevölkerung. In ganz besonderem Maasse verschlechterten sich die Existenzbedingungen der Fische dadurch, dass man die Flüsse in rationeller Weise mehr und mehr als Verkehrswege einrichtete und als Abfuhrcanäle für allen möglichen wirthschaftlichen Unrath, das fliessende Wasser selbst als Triebkraft benutzte. Flusscorrectionen, Stauvorrichtungen und Mühlenwerke, die massenmörderischen Turbinen, der ungehinderte Zutritt direct und indirect schädlicher Abfallstoffe der menschlichen Culturstätten, die fortdauernde Beunruhigung durch Flösserei und Dampfschifffahrt — alle diese Factoren, abgesehen von der durch den menschlichen Wirthschaftsbetrieb vielleicht begünstigten Verbreitung von Seuchen, wirken auf die Fische und ihre Brut entweder direct schädigend, oder ihre Lebensbedingungen verkümmernd, letzteres hauptsächlich durch Vernichtung der ihnen zur Nahrung dienenden Pflanzen und niederen Thiere der Gewässer.

Also nicht die abwasserliefernde Industrie allein, sondern die zunehmende Cultur des Menschen überhaupt, die ohne Rücksicht auf die übrigen Geschöpfe alle Hülfsquellen der Natur den Zwecken eines höheren Lebensgenusses dienstbar macht, ist die eigentliche, wenn auch unfreiwillige Feindin der Fischwelt.

Um den Werth der heutigen Binnenfischerei in Zahlen auszudrücken, hat Jurisch[1]) an der Hand der am 5. Juni 1882 aufgenommenen Gewerbestatistik im Deutschen Reiche, der zufolge unter 45 222 113 Einwohnern sich 14 263 Personen am Binnenfischfang betheiligen, und nach den Pachterträgnissen, welche Preussen aus diesem erzielt, eine Berechnung aufgestellt, nach welcher die Binnenfischerei in Deutschland eine jährliche Rente von 10 Millionen Mark abwerfen würde, auf die 14 263 Fischer berechnet pro Kopf ein Jahreseinkommen von 700 Mark. Dem in Geld ausgedrückten Werth der Fischerei stellt Jurisch Berechnungen des Werthes der abwässerliefernden Industrie gegen-

---

[1]) K. W. Jurisch, Die Verunreinigung der Gewässer, eine Denkschrift etc., Berlin 1890. — Für die zu 2 Millionen berechneten Pachterträge in Preussen nimmt Jurisch einen ökonomischen Werth von 6 Millionen Mark an, die er aber irrthümlich auf die Binnenfischerei des gesammten Deutschland vertheilt, statt auf die preussischen Fischer allein. Nimmt man für das nichtpreussische Deutschland ähnliche Fischereiverhältnisse an, wie für Preussen, so berechnet sich aus dem Verhältniss ihrer Einwohnerzahlen für ganz Deutschsand eine Jahresrente von 10 Millionen Mark.

über, die wir auf ihre Gültigkeit nicht weiter untersuchen wollen. Es unterliegt ja keinem Zweifel, dass ihr nationalökonomischer Werth den der Binnenfischerei weit um das Hundertfache übertrifft, aber es ist ebenso zweifellos, dass unter Ausnutzung aller hierzu geeigneten Gewässer die Fischerei, rationell geleitet und wirksam geschützt, eine der heutigen mehrfach überlegene Bedeutung wieder gewinnen wird.

In dieser Erkenntniss haben die Landesregierungen der Binnenfischerei allmählich eine grössere Fürsorge zugewendet, die ihren Ausdruck gefunden hat theils in gesetzgeberischen und administrativen Maassregeln zum Schutz der Fische und ihres Laiches, sowie zur Rein- und Offenhaltung der Wasserläufe, theils in der Förderung und Unterstützung der künstlichen Fischzucht, der Gründung und Begünstigung von Fischgenossenschaften und Versuchsstationen[1]), durch Erweiterung der Pachttermine auf mindestens sechs Jahre, sowie durch Abschluss von Fischereiverträgen mit den Nachbarstaaten.

Indessen darf man nicht erwarten, dass man der Fischerei zu Liebe der Industrie hinsichtlich der Flussverunreinigung durch maasslose Bedingungen Fesseln anlegen werde, die mit den Interessen des Nationalwohlstandes nicht im Einklang ständen. Für die Fischerei ist schon viel gewonnen, wenn die bestehende Industrie ihre Abwässer erstens nicht stossweise, sondern in continuirlichem Strome, ferner mit dem Flusswasser gehörig vermischt und nöthigenfalls soweit gereinigt den Flüssen übergiebt, als es die hierfür bekannten Methoden erlauben, und endlich, wenn eine geeignete Stromaufsicht die Industrie anhält, ihre Verpflichtungen in dieser Hinsicht gewissenhaft zu erfüllen.

Bezüglich der Reinigung der Abwässer ist allerdings zu berücksichtigen, dass unter den chemischen Hülfsmitteln gerade die gebräuchlichsten, Aetzkalk, Eisen- und Aluminiumverbindungen, namentlich aber der erstere, zu den schlimmsten Fischgiften gehören, und dass vermöge ihrer Anwendung die gereinigten Schmutzwässer den Fischen unter Umständen verderblicher werden können, als die ungereinigten. Wo die rein mechanischen, noch besser aber die Methoden der Berieselung und der Durchlüftung (vergl. S. 34) mit Erfolg und ohne zu grosse Kosten angewendet werden können, ist diesen im Interesse der Fischzucht der Vorzug vor den chemischen zu geben. Handelt es sich um die Concessionirung von Neuanlagen, dann ist vor Allem im Auge zu behalten, ob die

---

[1]) Vergl. Weigelt, Zeitschrift für Fischerei, 1893, S. 163.

zu erwartenden Mengen von Schmutzwasser durch die im Wasserlauf enthaltene Wassermasse, die sich ja beide annähernd berechnen lassen, hinreichend verdünnt werden.

Welche Reinigungsmethode eines Schmutzwassers mit Rücksicht auf gewerbliche oder industrielle Betriebe sich empfiehlt, hängt im Allgemeinen von der Eigenart dieser letzteren ab.

Die Gesichtspunkte, welche bei Flussverunreinigung vorwiegend vom hygienischen Standpunkte zu beachten sind, hat die „Wissenschaftliche Deputation für das Medicinalwesen“ in Preussen unter Zuziehung von Vertretern der Aerztekammern einer Kritik unterzogen [1]). Wir lassen die Beschlüsse, zu welchen diese ansehnliche Behörde hierbei gelangt ist, im Wortlaut hierunter folgen:

„Vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege ist es erforderlich, dass die Verwaltungsbehörden bei den Anordnungen zur Verhütung einer gemeinschädlichen Verunreinigung der öffentlichen Wasserläufe folgende Grundsätze beobachten.“

„I. Gemeinschädliche Verunreinigungen öffentlicher Wasserläufe entstehen:

1. durch Infectionsstoffe,
2. durch fäulnissfähige Stoffe,
3. durch toxisch wirkende Stoffe,
4. durch andere Stoffe, welche den Gebrauch des Flusswassers zum Trinken, zum Hausgebrauch, in der Landwirthschaft oder in der Industrie beschränken, oder die Fischzucht gefährden.

Zu 1. Infectionsstoffe können enthalten alle aus den menschlichen Wohnungen oder deren Umgebung herrührenden Schmutzwässer, also nicht bloss die Fäcalien (Koth und Urin), sondern alle im menschlichen Haushalte gebrauchten und aus demselben wieder zu entfernenden Wässer, sowie die Niederschlags- und Reinigungswässer von Höfen, Strassen und Plätzen. Das Gleiche gilt von den Abgängen aus Schlächtereien und aus solchen Gewerbebetrieben, welche Lumpen, Felle, Haare oder thierische Abfälle verarbeiten. Die Verwaltungsbehörden haben desshalb dafür Sorge zu tragen, dass alle solche Schmutzwässer und Abgänge den öffentlichen Wasserläufen, soweit dies irgend thunlich ist,

---

[1]) Bericht über die unter Zuziehung von Vertretern der Aerztekammern geführten Verhandlungen der Wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen. Sitzung vom 24., 25. und 26. Oct. 1888. Vierteljahrsschr. für gerichtl. Medicin und öffentl. Sanitätswesen. Neue Folge 51 (1889), 171.

zugeführt werden, nachdem dieselben zum Zwecke der Unschädlichmachung einem von der Aufsichtsbehörde als geeignet anerkannten Verfahren unterworfen worden sind.

Zu 2. Hinsichts der zu 1. gedachten Schmutzwässer und hinsichts derjenigen Abwässer aus gewerblichen Anlagen, welche nicht unter 1. fallen, aber fäulnissfähige Stoffe enthalten, ist darauf zu achten, dass solche Abwässer den öffentlichen Wasserläufen erst in völlig geklärtem Zustande zugeführt und in den letzteren soweit verdünnt werden, dass eine stinkende Fäulniss später nicht eintreten kann.

Alle Abwässer dieser Art, auch die Strassenwässer, sind fäulnissfähig und demgemäss zu behandeln.

Die Feststellung von Grenzwerthen für den Gehalt der gereinigten Abwässer an fäulnissfähigen Stoffen verschiedener Art mit Rücksicht auf Temperatur und Bewegung des Wassers ist nothwendig.

Vorläufig ist der zulässige Grad der Verunreinigung danach zu bemessen, dass unverkennbare Anzeichen stinkender Fäulniss, wie Fäulnissgeruch und Entwickelung von Gasblasen auch beim niedrigsten Stande des Flusswassers und bei höchster Sommertemperatur fehlen müssen.

Die getrennte Beseitigung der Fäcalien macht die übrigen Schmutzwässer nur unwesentlich weniger fäulnissfähig.

Zu 3. Toxisch wirkende Stoffe kommen, und zwar nach den gegenwärtigen Erfahrungen, nur als mineralische Gifte (Arsenik, Blei) und betreffs der gewerblichen Abwässer in Betracht. Sehr geringe Mengen sind unschädlich. Es wird darauf Bedacht zu nehmen sein, dass die Grenze durch Sachverständige bestimmt festgesetzt wird, innerhalb deren die Zuführung solcher Stoffe in die öffentlichen Wasserläufe zulässig sein würde.

Zu 4. Auch durch andere als die zu 1. bis 3. bezeichneten Stoffe können Wasserläufe so verunreinigt werden, dass das Flusswasser zum Gebrauch als Trink- und Wirthschaftswasser, für andere Industrien und für die Landwirthschaft unbrauchbar oder die Fischzucht gefährdet wird. Es gilt dies insbesondere für Zuflüsse von Färbereien, Soda-, Gas- und anderen chemischen Fabriken, Abgänge von Paraffin und Petroleum, heisse Condensationswässer, Chemikalien, welche zur Klärung und Desinfection gedient haben u. s. w.

Entscheidend für die Frage, ob die Zuführung dieser Abwässer in die Flüsse mit Rücksicht auf so geartete Stoffe

erst von einer vorhergehenden Reinigung abhängig zu machen sei, bleibt der Satz, dass das Flusswasser in seiner Klarheit, Farblosigkeit, in Geschmack, Geruch, Temperatur und Gehalt an gelösten Mineralstoffen (Härte) nicht wesentlich verändert sein darf.

Allgemein anwendbare, in bestimmten Zahlen ausgedrückte oder die Grenze sonst genau bezeichnende Bestimmungen darüber, wann dies anzunehmen sei, sind bis jetzt bei uns nicht aufgestellt.

Da übrigens die Rücksicht auf die Gesundheit dabei nur selten in erheblicher Weise und nur mittelbar, meist aber nur Vermögensobjecte in Betracht kommen, werden die verschiedenen Interessen in ihrer Wichtigkeit gegen einander verständig abzuwägen sein.

Insofern Flusswasser als Trinkwasser verwendet werden soll, ist es wünschenswerth, dass die für die zulässigen Veränderungen festzustellenden Grenzwerthe dabei zur Anwendung kommen.

II. 1. Die Haushaltungs- und Abtrittswässer, sowie die Niederschlagswässer von Höfen, Strassen und Plätzen können nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen mit den nachstehend dargelegten Maassnahmen so vollständig als nöthig gereinigt werden:

a) sie werden durch das Berieselungsverfahren von Infectionsstoffen so weit befreit, dass die Ableitung der Rieselwässer in öffentliche Wasserläufe ohne Weiteres geschehen kann;

b) sie werden durch geeignete, mit mechanischen Einrichtungen verbundene chemische Verfahren (Aetzkalk in Verbindung mit anderen Fällungsmitteln) von Infectionsstoffen und suspendirten fäulnissfähigen Stoffen vollständig, von gelösten fäulnissfähigen Stoffen aber nur theilweise befreit. Um nachträgliche Fäulniss zu verhüten, muss die Menge des Flusswassers ausreichen, die gelösten Stoffe gehörig zu verdünnen; anderenfalls muss das Wasser noch einen genügenden Zusatz eines fäulnisswidrigen Mittels, wie Kalk u. s. w., erhalten. Die Reinigung muss in zweckmässig angelegten, einheitlichen Anstalten geschehen.

Durch die Anhäufung von Schlammmassen dürfen neue Schädlichkeiten nicht hervorgerufen werden.

2. Die zu 1. aufgestellten Sätze gelten für gewerbliche Abwässer in gleicher Weise.

3. Nothauslässe von Canalisationsanlagen sind bei beiden Verfahren (1 a und 1 b) zulässig; der Ort dieser Anlagen, ihre Zahl und ihre Benutzung sind zu controliren; Zahl und Benutzung möglichst einzuschränken.

4. Die gesammten Reinigungsverfahren müssen fortlaufend auf ihre ausreichende Wirksamkeit controlirt werden.

5. Die wissenschaftliche Deputation nimmt davon Abstand, für die Reinigung der Abwässer von den zu Satz I, Nr. 4 oben aufgeführten Stoffen Vorschläge zu machen, aus demselben Grunde, aus welchem solche Vorschläge in Betreff der anorganischen Verunreinigungen von ihr nicht gefordert worden sind.

III. Ob ein Fluss durch Infectionsstoffe so verunreinigt ist, dass eine Abhülfe des bestehenden Zustandes erforderlich wird, kann man auf Grund einer bakteriologischen Untersuchung des Flusswassers an den verschiedenen, dabei in Betracht kommenden Stellen im Vergleich mit den Abwässern an dem Punkte, an welchem sie in den Fluss eingeleitet werden, erkennen. Ausserdem wird das Auftreten einer Infectionskrankheit, welche auf Benutzung des Wassers zu beziehen ist, dabei sehr entscheidend mitsprechen, es darf aber bis dahin mit der Abhülfe nicht gewartet werden.

Schliesslich kann auch die Thatsache, dass solche Abgänge, von denen zu befürchten ist, dass sie zur Entstehung von Infectionskrankheiten Anlass geben und welche noch nicht desinficirt in einen Fluss gelangen, ein amtliches Einschreiten erfordern. Dies wird insbesondere der Fall sein, wenn die Abgänge aus Krankenhäusern, Waschanstalten, oder aus Wohngebäuden mit infectionskranken Personen herrühren. Das Vorhandensein fäulnissfähiger Stoffe im Uebermaass wird man daran erkennen, dass das Flusswasser erheblich gefärbt oder verschlammt oder stinkend wird. Das Aufsteigen von Gasblasen aus dem am Boden des Flusses abgelagerten Schlamm ist ein untrügliches Kennzeichen eines Zustandes, welcher der Abhülfe bedarf.

Ob toxisch wirkende Stoffe in einem Umfange vorhanden sind, dass Abhülfe nothwendig ist, wird im Einzelfalle durch sachverständige Prüfung zu ermitteln sein.

Ob endlich andere derartige Stoffe sich in den einem Flusse zugeführten Abwässern befinden, wird aus den eingetretenen unverkennbaren Missständen sich ergeben.

IV. Die Beurtheilung einer geplanten Anlage in Bezug auf die zu erwartende gemeinschädliche Verunreinigung öffentlicher Wasserläufe hat in jedem einzelnen Falle unter Berücksichtigung der voraussichtlich producirten Schmutzwässer und der beabsichtigten Vorkehrungen zur Reinigung derselben auf Grund der in obigen Thesen aufgestellten Grundsätze zu geschehen.

V. Es ist wünschenswerth, dass eine Commission eingesetzt wird, welche dafür zu sorgen hat, dass die noch fehlenden wissenschaftlichen Unterlagen für eine definitive Regelung der Maassnahmen zur Reinhaltung der öffentlichen Wasserläufe beschafft werden."

Vergegenwärtigen wir uns nun die Complicirtheit der Verwickelungen, welche sich als Ausfluss der Verunreinigung der Wasserläufe aus den widersprechenden Interessen der Flussanlieger und ihrer ungleichen Bedeutung für das Gesammtwohl ergeben, überblicken wir die Mannigfaltigkeit orts- und gemeinüblicher Gewohnheiten, die Verschiedenartigkeit geographischer, hydrologischer, ichthyologischer und gewerblicher Verhältnisse, so müssen wir die Unmöglichkeit einsehen, durch allgemein gültige, unbewegliche Vorschriften und Bestimmungen die Verunreinigung des offenen Wassers, die nun einmal als ein nothwendiges Uebel anerkannt ist, in gerechter Weise einzuschränken oder zu verhindern. Im einen Falle können relativ grosse Mengen von Fremdkörpern unbedenklich einem Flusse übergeben werden, weil sie — etwa in wenig bevölkerter oder industriearmer Gegend — keine Gelegenheit zum Schaden finden, in einem anderen Falle schaden dieselben Stoffe beim gleichen, vielleicht noch höheren Verdünnungsgrade, weil sie die Verwendung des Wassers für einen bestimmten Zweck vereiteln.

Als Mindestmaasse angenommene Grenzzahlen für die Zulassung fremder Stoffe in die Flüsse bieten zwar willkommene Handhaben für die Aufsichtsbehörden und den begutachtenden Sachverständigen, aber, weil sie mehr oder minder willkürlich sind, erfüllen sie ihren Zweck gewöhnlich nicht, indem sie bald dem Einen ohne zwingende Nothwendigkeit Einschränkungen und Opfer auferlegen, bald dem Anderen keinen hinreichenden Schutz gewähren. Die Erfahrungen, welche man in England in dieser

Beziehung mit den Detailbestimmungen der „Flussreinigungsacte vom Jahre 1886"[1]) macht, sind lehrreich. Indem man die Undurchführbarkeit einzelner Vorschriften erkennt und sich zu Concessionen genöthigt sieht, gewöhnt man sich auch den durchführbaren gegenüber daran, ein oder beide Augen zuzudrücken, so dass für die Reinhaltung der Gewässer weniger geschieht, als wenn darüber allgemein gehaltene, aus dem Sinne des Gesetzbuches zu ergänzende und den Verhältnissen sich anpassende Verordnungen beständen.

Auf das Unzulängliche, ja vielfach Widersinnige der Bestimmungen, welche Baden, Elsass-Lothringen und die Schweiz zum Schutze der Fischerei erlassen haben (vergl. S. 792), hat Weigelt[2]) in eingehender, sachlicher Kritik hingewiesen, die wir der Lectüre und Beherzigung empfehlen.

Auch die „Wissenschaftliche Deputation für das Medicinalwesen" strebt in den obigen Beschlüssen sub I, 2 und 3 die Festsetzung von Grenzwerthen wenigstens bei Verunreinigungen mit fäulnissfähigen und toxischen Substanzen an. Man kann ihrer Forderung, den Eintritt organischer suspendirter Substanzen in die Gewässer, wo sie Schlammbildung verursachen können, überhaupt zu verbieten, beipflichten, wenn es sich um die Einfuhr relativ grosser Mengen solcher Stoffe in langsam fliessende, stark zur Sedimentation neigende Flüsse handelt, und weil die Entfernung der suspendirten Substanzen mit einfachen Mitteln in vollkommener Weise zu bewerkstelligen ist. Dagegen darf man an die Festsetzung von Grenzwerthen für gelöste fäulnissfähige Körper keine grossen Erwartungen knüpfen. Denn was ist Fäulniss und was sind fäulnissfähige Körper?

Man bezeichnet ganz allgemein die durch Mikroorganismen verursachten Zersetzungprocesse organischer Substanzen als Fermentations- oder Gährungsprocesse. Treten dabei übelriechende Producte auf, so spricht man von Fäulniss. Die organischen, auch die dem Thierreiche angehörigen Körper verhalten sich den Fäulnissbakterien gegenüber sehr ungleich. Die Fäulniss hat ausserdem den Mangel von freiem Sauerstoff zur Voraussetzung, wie die Versuche Hoppe-Seyler's[3]) gezeigt haben, sowie eine be-

[1]) Den Wortlaut derselben siehe bei J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. Berlin 1887, S. 596.

[2]) „Warum nimmt die Verunreinigung unserer Wasserläufe und die Entvölkerung unserer Fischgewässer in so erschreckendem Maasse zu?" Von Dr. C. Weigelt, Zeitschr. für Fischerei und deren Hülfswissenschaften etc. I. Jahrgang, 1893, S. 163.

[3]) Vergl. Zeitschr. für physiol. Chemie 8, (1883), S. 214.

stimmte, d. h. nicht zu niedrige Temperatur. Da also die Entstehung von Fäulniss nicht allein durch die Natur des faulenden Körpers, sondern auch durch die Abwesenheit von Sauerstoff und die Anwesenheit bestimmter Arten von Mikroorganismen bedingt wird — ganz abgesehen von dem Einflusse der Temperatur —, so kann man auch nur mit Vorbehalt von fäulnissfähigen Körpern sprechen. Damit fällt aber die Grundlage für die zahlenmässige Begrenzung der Menge organischer Substanzen, welche gelöst in die Flussläufe eintreten dürfen.

Temperatur und Bewegungsgeschwindigkeit der offenen Gewässer und die davon abhängige Aufnahmefähigkeit von Luft durch das Wasser sind so verschieden, dass man von einem mit löslichen organischen Stoffen verunreinigten Wasserlauf nur in Fällen extremer Verunreinigung das Eintreten stinkender Fäulniss wird voraussagen können. Im Uebrigen wird man auf die Erfahrung bezw. das Experiment in jedem einzelnen Falle angewiesen sein. Erhebliche Färbung des Wassers, ekelhafter Geruch, das Aufsteigen von Blasen, Schaumbildung, todte Fische sind Anzeichen für die ungenügende Selbstreinigung des Flusses von den ihm zugeführten fäulnissfähigen Substanzen.

Man kann sich von dem Grade der Verunreinigung fäulnissverdächtiger Wässer ein ungefähres Bild machen, wenn man Proben desselben in verschlossenen Flaschen bei Lufttemperatur ein, zwei, drei und mehr Tage aufbewahrt und beobachtet, in welcher Zeit Fäulniss eintritt. Je schneller und intensiver die Fäulnisserscheinungen sich einstellen, um so dringender werden Gegenmaassregeln gegen die Verunreinigung am Platze sein. Vergleichende Bestimmungen von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff werden bei derartigen Gradmessungen der Verunreinigung willkommene Stützpunkte abgeben.

Bei Verunreinigungen mit toxischen Substanzen, wie Cyan-, Arsen-, Blei-, Antimon-, Chrom-, Baryumverbindungen u. dergl., sind allerdings Grenzwerthe besonders wünschenswerth. Soweit kleinere Flüsse in Betracht kommen, sollten wenigstens Gifte wie Arsen, Blei und Cyan ganz auszuschliessen sein, in grössere Flüsse aber nur eingelassen werden, sofern diese nicht zur Wasserversorgung dienen und jene Gifte soweit verdünnt werden, dass dabei auch die Fischerei noch bestehen kann.

Infectiöse und, soweit erforderlich, auch infectionsverdächtige Wässer sollen ohne vorherige Desinfection, d. h. Vernichtung aller pathogenen Keime, nicht in die Flussläufe eingelassen werden. Versuche von Pfuhl haben ergeben, dass ungefähr 1 pro Mille

Kalkhydrat (etwa 1,2 kg guten gebrannten Fettkalkes auf 1 m_3 Wasser) erforderlich ist, um bei $1^1/_2$ stündiger Einwirkung Typhus- und Cholerabacillen zu tödten. Wendet man aber so viel Calciumhydrat an, so geht ein beträchtlicher Theil desselben unverändert in das geklärte Wasser über, wodurch in den kleineren als Vorfluth dienenden Wässern mächtige und wegen der organischen Beimengungen zu Zersetzungen neigende Bänke aus kohlensaurem Kalk entstehen, während in den grösseren Wässern die Einwirkung des Kalkes auf die Kiemen der Fische und ihre Folgen die Fischzucht schädigt. Um diesen Uebelständen zu entgehen, ist es erforderlich, den überschüssigen Aetzkalk vor dem Einleiten in die Wasserläufe auszufällen — durch Schornsteingase oder Kohlensäure —, oder es wird weniger Aetzkalk in möglichst fein vertheilter Form zugesetzt, wobei man annimmt, dass durch Zugabe voluminöse Niederschläge erzeugender Chemikalien — Aluminiumsulfat und ähnliche — die etwa lebend gebliebenen Keime niedergerissen und so unschädlich gemacht werden. Den Kalk durch ein anderes Desinfectionsmittel zu ersetzen, ist bisher nicht gelungen.

Im Allgemeinen wird man den Grad der zulässigen Verunreinigung eines Wasserlaufes nicht von unbeweglichen Grenzzahlen, sondern von dem Grade und der Bedeutung der zu erwartenden Interessenschädigung abhängig machen müssen. Es wird dabei freilich nicht zu vermeiden sein, dass trotz allem Wohlwollen die geringeren Interessen vor den grösseren werden zurücktreten müssen.

Die Fragestellung, die an den Sachverständigen herantreten kann, wird sich auf bestehende oder zu erwartende Verhältnisse beziehen. Sie kann im ersteren Falle die Fragen umfassen, wodurch und in welchem Maasse ein Fluss verunreinigt ist, inwiefern durch die Verunreinigung Schädigung bewirkt und inwieweit diese vermieden werden kann oder im Interesse Einzelner oder der Allgemeinheit zu dulden ist. Im zweiten Falle wird er sich den Fragen gegenüber gestellt sehen, welche Verunreinigung eines Wassers durch Herstellung einer Abwasser liefernden Anlage und welche etwa daraus entspringenden Nachtheile aus ihrem Betrieb für die unteren Flussanlieger zu erwarten sind und welche Reinigungsmethoden zu deren Verhütung der eventuell zu concessionirenden Anlage zur Bedingung zu machen sind.

Das Fehlen zahlenmässiger Anhaltspunkte erschwert selbstverständlich im hohen Maasse die Beantwortung und stellt als Ersatz in Fragen von Flussverunreinigung an den „Sachverständigen“ grosse Anforderungen an Kenntnissen, Umsicht und Erfahrung. In der „Gemeinüblichkeit“ besitzt er keinen vergleichenden Maass-

stab; denn was ist bei dem ungleichartigen Zustande, in dem sich unsere Flüsse mit obrigkeitlicher Genehmigung befinden, „gemeinüblich“ zu nennen?

Da die Forderungen der Hygiene ihrem Wesen nach ziemlich radicale und rücksichtslose sein dürfen, so gestaltet sich in Angelegenheiten der Wasserversorgung die Aufgabe des Begutachters noch verhältnissmässig leicht. Sie ist schon bedeutend schwieriger und complicirter, wenn es sich um Interessendifferenzen zwischen Industriellen oder Gewerbetreibenden handelt, wo chemisch-analytische Kenntnisse nicht mehr ausreichen, sondern auch eingehende technologische Kenntnisse der Betriebe, Kenntniss der erforderlichen Beschaffenheit der Betriebswässer, der Zusammensetzung ihrer Schmutzwässer und der denselben eigenen Reinigungsmethoden, abgesehen von Fragen nach der nationalökonomischen Bedeutung einzelner Betriebe erforderlich sind. Gegenüber der Fischerei kann aber die Aufgabe des Begutachters eine ganz hoffnungslose werden, da die Einflüsse der verschiedenartigen, die Gewässer verunreinigenden Substanzen auf die Fische — die Versuche Weigelt's sind unter abnormen äusseren Verhältnissen mit relativ concentrirten Lösungen ausgeführt worden (siehe S. 779 u. ff.) —, ebenso die durch Gifte bewirkten pathologischen Erscheinungen und Merkmale am Fisch noch wenig oder gar nicht bekannt sind.

Entlässt eine Fabrik einmal aus Versehen oder mit Absicht eine grössere Menge giftiger Abwässer ungereinigt in einen Fluss, so sind, bis der Sachverständige ankommt und jene verderblichen Entleerungen sich nicht gerade wiederholen, die letzten Spuren des Giftes längst verschwunden und als einziges Delict nur die todten Fische vorhanden, denen man nicht ansieht, woran sie zu Grunde gegangen sind. Sind verschiedene Fabriken am Flusse, so wird die Sache noch verwickelter. Weigelt weist auf die Möglichkeit hin, dass aus dem Zusammentreffen an sich unschädlicher Substanzen von Abwässern verschiedener Betriebe durch chemische Umsetzungen Fischgifte entstehen könnten. Derartige Vorkommnisse würden sich fast jeder Controle entziehen.

Bei dieser Gelegenheit sei nochmals (vergl. S. 44) ausdrücklich daran erinnert, dass die persönliche Entnahme der Wasserproben, verbunden mit der umfassendsten örtlichen Beaugenscheinigung durch den Sachverständigen unerlässlich ist. Gutachten, welche auf Grund der Untersuchung eingesandter Wasserproben ausgestellt wurden, sind werthlos, weil sie für obrigkeitliche bezw. richterliche Entscheidungen keine Berücksichtigung beanspruchen können.

Man hat nicht ohne Grund die Frage aufgeworfen, wer in Flussverunreinigungsfragen sachverständig sei. Soweit hygienische Fragen im Spiele sind, ist es jedenfalls der mit gründlichen chemisch-analytischen und mikroskopisch-bakteriologischen Kenntnissen ausgestattete Hygieniker. Wenn es sich aber um Interessen der Industrie und Gewerbe einschliesslich der Fischerei handelt, sind, wie wir eben gesehen haben, noch andere, vielseitige Kenntnisse erforderlich. Wasseruntersuchung und Wasserbegutachtung werden fast ohne Ausnahme facultativ, als Nebenbeschäftigung, betrieben. Jene Kenntnisse, zumal an Hochschulen über die schädigenden Einflüsse der Abwässer und deren Beseitigung bis jetzt gewöhnlich nichts gelehrt wird, sind bei den zur Wasserbegutachtung Berufenen nicht immer in dem vollen, wünschenswerthen Umfange vorhanden. Daher erscheint das Verlangen von Seiten der Industrie wie von Seiten der sonstigen Flussinteressenten nach Einsetzung einer Behörde [1]) zur Schaffung der noch fehlenden wissenschaftlichen Unterlagen für die Begutachtung verunreinigter Wasserläufe und „zur Herbeiführung einer einheitlichen und gleichmässigen Behandlung von bezüglichen Streitfragen“ durchaus berechtigt und ist im Interesse des Gesammtwohls gelegen.

---

[1]) Vergl. obige Beschlüsse der Wissenschaftl. Deputation sub V, S. 804 und: Jurisch, Die Verunreinigung der Gewässer. Eine Denkschrift im Auftrage der Flusscommission des Vereins zur Wahrung der Interessen der chem. Industrie Deutschlands. Berlin 1890, S. 104 u. 108.

ANHANG.

Anleitung zur schnellen Auffindung gröberer Verunreinigungen des Trinkwassers.

Wir haben uns bemüht, das vorliegende Werk zu einem zuverlässigen Rathgeber für diejenigen zu gestalten, welche in die Lage kommen, Wasseruntersuchungen anzustellen und sich über die dabei einzuschlagenden Wege zu informiren haben. Ueberall, wo ein bestimmtes Ziel sich auf verschiedenen Wegen erreichen lässt, wo also verschiedene Methoden zum Nachweis bezw. zur Bestimmung desselben Wasserbestandtheiles zur Verfügung stehen, haben wir die Vorzüge und Nachtheile, die Tragweite und Genauigkeit der verschiedenen Verfahrungsweisen möglichst klar zu stellen gesucht, um den Leser in den Stand zu setzen, die für seine Zwecke geeignetste Auswahl zu treffen.

Wir verhehlen uns nun nicht, dass dabei diejenigen auf Schwierigkeiten stossen werden, welche sich mit chemischen und mikroskopisch-biologischen Untersuchungsmethoden nur wenig beschäftigt haben. Um auch diese Schwierigkeit möglichst aus dem Wege zu räumen, um auch den weniger geübten Untersuchern zu ermöglichen, sich einzuarbeiten und sich schnell und mit einfachen Hülfsmitteln zunächst Aufschluss über gröbere Verunreinigungen der Trinkwässer zu verschaffen, drucken wir unter Anlehnung an die Erörterungen der vorstehenden Capitel noch eine kurze Anleitung zur Wasseruntersuchung ab, wobei natürlich nur einige leicht festzustellende Eigenschaften des Wassers haben Berücksichtigung finden können.

Diese Ausarbeitung lehnt sich an eine im Auftrage der Kaiserlich Deutschen Admiralität nach den in früheren Auflagen dieses Buches bereits niedergelegten Methoden ausgearbeitete „Anleitung für die Versorgung der Schiffe mit Trinkwasser, I. Untersuchung des Trinkwassers“ an, welche sich in der Praxis bewährt hat. Den durch die Localität bedingten Verhältnissen, den neueren Ergebnissen auf dem Gebiete der bakteriologischen Forschung haben wir durch Einfügung einiger die locale, mikroskopische und bakteriologische Prüfung betreffender Abschnitte nach Möglichkeit Rechnung getragen.

A. Eigenschaften des Trinkwassers.

Siehe hierzu die Seite 729 u. folg. abgedruckten Erörterungen.

B. Untersuchung der örtlichen Verhältnisse.

Offene Wässer (s. S. 734 und 754). Offene Wässer sind gewöhnlich nicht kühl, nicht klar, mit Schmutzstoffen der verschiedensten Art beladen und daher sehr oft weder angenehm noch appetitlich. Auch können schädlich wirkende Substanzen und Krankheitskeime leicht in offene, in der Nähe

menschlicher Heimstätten liegende Wässer hineingelangen. Zu den offenen Wässern sind zu rechnen, die Wässer der Seen und Teiche, der offenen Reservoire aller Art, der schlecht oder gar nicht eingedeckten Brunnen und Quellen und die fliessenden Wässer.

Schwierigkeiten in der Beurtheilung der localen Verhältnisse liegen gewöhnlich nicht vor; höchstens kann der Untersucher im Zweifel sein, was er im besonderen Falle als „Nähe“ der Wohnstätten auffassen soll; allgemein gültige Regeln können indessen darüber nicht gegeben werden. (Siehe auch Seite 735, 736 und 759.)

Geschlossene Wässer, d. h. gefasste Quellen und geschlossene Brunnen. Ihr Wasser kann gesundheitsschädlich oder unappetitlich sein,

1) wenn die Quellen und Brunnen von einem Grundwasser gespeist werden, welches mineralische Gifte (s. S. 731) oder Mikroorganismen aus der Nähe des Menschen enthält, oder wenn es durch die Abfallstoffe des menschlichen Haushaltes und die Reste derselben verunreinigt ist;
2) wenn die Quellen und Brunnen von oben oder von der Seite her toxische, infectiöse oder unreine Zuflüsse erhalten.

Toxische Stoffe werden in den festen Abgängen und den Abwässern einiger Industrien geliefert (siehe S. 27, 29, 731); die Anwesenheit solcher Anlagen würde zu einer genauen Untersuchung der Abwässer, des Grundwassers und der Bodenverhältnisse Veranlassung geben.

Bakterien kommen im Boden in einer Tiefe von drei bis vier Metern und dem in dieser Tiefe stehenden Wasser nicht mehr vor, wenn der Boden feinporig ist (s. S. 521 und 739).

Unappetitliche Abfallstoffe und Reste von solchen sind zu erwarten in dem Wasser, welches nicht zu entfernt unter der Oberfläche und in der Nähe von Schmutzstätten steht (s. S. 750).

Unreine oberflächliche Zuflüsse finden statt durch Lücken im Brunnendeckel und in der Brunnenwand, bezw. in den Bodenbezirken (siehe S. 741), in welchen die Quelle dicht unter der Bodenoberfläche verläuft, oder durch undichte Stellen der Quellfassung (s. S. 739).

Die locale Untersuchung muss sich hiernach auf die Umgebung der Wasserbezugsquelle und dann auf diese selbst erstrecken.

1. Die Umgebung (s. S. 740). Es ist von Wichtigkeit, den gewöhnlichen Stand des Grundwassers, seine Schwankungen, seine Stromrichtung und — bei wasserdichten Brunnen — die Tiefenlage der Wasserschicht zu kennen, aus welcher geschöpft wird; ferner soll man kennen zu lernen suchen, wie der Boden beschaffen ist, wie weit die Humusschicht hinabreicht, was aufgeschütteter, was gewachsener Boden ist, wie die Porengrösse sich verhält. Dann ist in Rücksicht zu ziehen, ob sich in der Nähe Quellen der Verunreinigung befinden; zu diesen rechnen unter anderen unreine Hofräume, Tümpel, undichte Dungstätten und Kothgruben, Rinnsteine u. dergl.; vor allem bieten die näher als 10 m liegenden Unrathstätten ein Interesse (s. S. 742).

Bei Quellen haben die Bodenformation und -construction des tributpflichtigen Gebietes, die Art seiner Bewirthschaftung, die Tiefenlage des Quelllaufes und Aehnliches Berücksichtigung zu finden.

2. Die Wasserbezugsquelle (s. S. 741). Bei Brunnen ist nachzusehen, ob die Eindeckung dicht ist, ob für guten, unbehinderten Abfluss des am Brunnen entstehenden Abwassers gesorgt ist, ob die Pumpe auf oder neben

dem Brunnen steht, ob der Brunnen wasserdicht ist oder ob er von oben bezw. von der Seite her Zuflüsse aufnimmt, die sich als nasse oder schmutzige oder mit Algenvegetationen bedeckte Streifen kenntlich machen.

Bei den Quellfassungen muss ebenfalls der Eindeckung und der Construction der Wände die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt werden, auch ist die Tiefe der Quellfassung zu berücksichtigen.

C. Physikalische Untersuchung.

1. **Prüfung auf Geschmack**: Man erwärmt etwa 100 ccm Wasser in dem Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) auf 15 bis 20°; ein etwaiger Geschmack ist bei dieser Temperatur am leichtesten zu bemerken.

2. **Prüfung auf Geruch**: Man erwärmt etwa 100 ccm Wasser in dem Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) auf 50 bis 60°, d. h. also so hoch, dass man den Kolben mit der inneren Fläche der Hand soeben noch berühren kann, ohne sich zu verbrennen. Ein etwaiger Geruch tritt unter diesen Bedingungen am deutlichsten hervor.

3. **Prüfung auf Farbe und Klarheit**: Man füllt ein möglichst langes Probirrohr mit Wasser und sieht von oben durch die Flüssigkeitsschicht auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Man lässt das Wasser, wenn dasselbe getrübt ist, einige Zeit stehen, um zu beobachten, ob die suspendirten Substanzen sich rasch oder langsam absetzen. Schnell zu Boden sinkende Trübungen sind meist mineralischer Natur, rühren zuweilen von unvorsichtigem Schöpfen des betreffenden Wassers her und verdienen in diesem Falle keine besondere Beachtung.

4. **Prüfung der Temperatur** (S. 332 und 749).

D. Chemische Untersuchung.

Erläuterung: Von den normalen Bestandtheilen der natürlichen Wässer sind Carbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums, welche die Härte des Wassers bedingen, Kochsalz und organische Substanzen leicht nachzuweisen, bezw. quantitativ zu bestimmen.

Diese Verbindungen kommen in reinen natürlichen Wässern, wie aus früheren Erläuterungen erhellt, in der Regel nur in geringer Menge, in verunreinigten Wässern dagegen meist in grösserer Menge vor.

Die mit Fäulnissproducten beladenen Wässer geben starke Reactionen auf organische Substanzen und sind ausserdem gewöhnlich daran kenntlich, dass darin 1) die anderen soeben erwähnten normalen Bestandtheile der natürlichen Wässer und darunter zumal Kochsalz in grösserer Menge und 2) die mineralischen Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger organischer Materie: Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak, in leicht und deutlich nachweisbarer Menge auftreten.

Die qualitative Prüfung des Wassers auf die aussergewöhnlichen Bestandtheile: Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak, sowie die quantitative Untersuchung des Wassers auf die normalen Bestandtheile: organische Substanzen, Kochsalz, Carbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums, genügen daher, um gröbere Verunreinigungen des Wassers zu erkennen.

Bei der Interpretation der Versuchsergebnisse muss man sich auf das Gesammtergebniss der Untersuchung stützen und darf mithin ein Wasser niemals ohne Weiteres als besonders verunreinigt oder gar als

völlig unbrauchbar erklären, weil darin eine einzige der oben erwähnten Verbindungen in etwas beträchtlicher Menge vorkommt.

a) Qualitative Prüfungen.

1. Prüfung auf Salpetersäure: Sehr verdünnte Lösungen von Salpetersäure färben wässerige Brucinlösung nach dem Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure roth. Der Grad der Färbung ist je nach dem Gehalt an Salpetersäure verschieden.

Man versetzt vier Tropfen des zu prüfenden Wassers in einem weissen Porcellanschälchen mit vier Tropfen Brucinlösung. Dem Gemische fügt man nach und nach acht bis zehn Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu.

Ist Salpetersäure in erheblicherer Menge vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich roth.

Kleine Mengen von Salpetersäure (2 bis 3 Theile in 100 000 Theilen Wasser) braucht man nicht zu beachten.

Um sich ein Urtheil darüber zu bilden, ob das geprüfte Wasser eine grössere Menge von Salpetersäure enthält, vergleicht man die eingetretene Reaction mit derjenigen, welche unter genau gleichen Bedingungen in einer Salpeterlösung von der oben angegebenen Concentration hervorgerufen wird. Zu dem Ende versetzt man vier Tropfen der Salpeterlösung in einem zweiten weissen Porcellanschälchen in gleicher Weise wie oben mit Brucinlösung und concentrirter Schwefelsäure. Erst wenn die Reaction in dem geprüften Wasser sich stärker als in der Controlflüssigkeit erweist, hat man diesen Befund bei dem Gesammturtheil über die Beschaffenheit des Wassers zu berücksichtigen.

Die concentrirte Schwefelsäure muss selbst absolut frei von Salpetersäure sein, was von Zeit zu Zeit festgestellt wird, indem man vier Tropfen der Brucinlösung mit acht bis zehn Tropfen der concentrirten Schwefelsäure in einem weissen Porcellanschälchen zusammenfliessen lässt. Es darf hierbei nicht die geringste Rothfärbung eintreten. Erforderlichen Falles ist die concentrirte Schwefelsäure durch mehrstündiges Erhitzen in einer Porcellanschale, wobei sich schwere Schwefelsäuredämpfe entwickeln müssen, von der vorhandenen Salpetersäure zu befreien.

2. Prüfung auf salpetrige Säure: Salpetrige Säure wirkt, wenn man sie aus ihren Salzen durch Schwefelsäure in Freiheit setzt, auf hinzugefügte Jodkaliumlösung unter Jodausscheidung ein. Freies Jod färbt hinzugesetzte Chlorzinkstärkelösung blau.

Dieselbe Bläuung tritt jedoch unter den angegebenen Bedingungen in Ausnahmefällen auch bei Abwesenheit von salpetriger Säure ein —, wenn nämlich grössere Mengen von Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen) im Wasser zugegen sind. Im letzteren Falle hat daher die Prüfung auf salpetrige Säure als unzuverlässig zu unterbleiben.

Man überzeugt sich zunächst von der Abwesenheit von Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen), indem man in einem Reagirglase etwa 20 ccm Wasser mit drei bis vier Tropfen Salzsäure und vier bis fünf Tropfen einer Lösung von Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz) versetzt und umschüttelt. Ferriverbindungen geben sich durch Blaufärbung der Flüssigkeit oder durch einen Niederschlag von Berliner Blau zu erkennen.

Erst nachdem die Abwesenheit deutlich nachweisbarer Mengen von Eisenoxydverbindungen sich ergeben hat, schreitet man zur Prüfung auf

salpetrige Säure. Man misst mit dem Messcylinder (Nr. 6 der Geräthe) 20 ccm Wasser ab, giesst dasselbe in ein reines Reagirglas, fügt 1 ccm Chlorzinkstärkelösung, 1 ccm Jodkaliumlösung, sowie $\frac{1}{2}$ ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und lässt die Flüssigkeit an einem vor dem directen Sonnenlicht geschützten Orte 15 Minuten stehen.

Tritt innerhalb dieser Zeit eine deutliche Bläuung ein, so sind in dem Wasser beachtenswerthe Mengen von salpetriger Säure enthalten. Eine später eintretende Bläuung braucht dagegen nicht berücksichtigt zu werden, da dieselbe entweder von ganz unerheblichen Mengen salpetriger Säure oder durch eine vom Licht veranlasste Zersetzung der Jodkaliumlösung hervorgerufen wird.

Die Jodkaliumlösung muss vollständig rein, namentlich frei von ungebundenem Jod und von Jodsäure sein; sie ist daher von Zeit zu Zeit zu prüfen, indem man 20 ccm reines destillirtes Wasser in der soeben angegebenen Weise behandelt. Bei 15 Minuten langem Stehen darf eine Blaufärbung nicht eintreten.

Salpetrige Säure findet sich in leicht und deutlich nachweisbarer Menge nur in stark verunreinigten Wässern. Spuren davon treten allerdings zuweilen auch im Regenwasser auf und können damit in andere Wässer gelangen; es ist aus diesem Grunde einer nicht rasch und deutlich auftretenden Reaction kein Gewicht beizulegen.

3. **Prüfung auf Ammoniak**: Sehr verdünnte Ammoniaklösungen geben mit einer alkalischen Lösung von Quecksilberjodid in überschüssigem Jodkalium (Nessler's Reagens) eine gelbe Färbung oder einen gelbrothen Niederschlag, welche von gebildetem Quecksilberammoniumjodid herrühren.

Wässer, welche Bicarbonate des Calciums bezw. Magnesiums in grösserer Menge enthalten, geben bereits mit freiem Kaliumhydrat Niederschläge von Calcium- bezw. Magnesiumcarbonat, welche meist weiss, in einigen Fällen aber auch gelb oder graugelb gefärbt sind. Durch Nessler's Reagens wird daher die Anwesenheit von Ammoniak erst nachgewiesen, wenn dadurch farblose Wässer gefärbt, oder wenig gefärbte Wässer unzweideutig tiefer gelb gefärbt werden, oder wenn dadurch ein deutlich gelbrother Niederschlag erzeugt wird.

Man misst mit dem Messcylinder (Nr. 6 der Geräthe) 20 ccm Wasser ab, bringt dasselbe in ein reines, mit ammoniakfreiem Wasser wiederholt ausgeschwenktes Reagirglas, fügt mittelst der Pipette (Nr. 7 der Geräthe) $\frac{1}{2}$ ccm Nessler'sches Reagens hinzu und beobachtet, ob die Flüssigkeit bei 15 Minuten langem Stehen sich deutlich gelb oder deutlich tiefer gelb oder gelbroth färbt, bezw. ob in derselben ein rothgelber Niederschlag entsteht.

Nur wenn eine dieser Erscheinungen eintritt, ist Ammoniak mit Bestimmtheit nachgewiesen, und zwar in einem bei der Beurtheilung des Wassers beachtenswerthen Grade. Ein entstehender weisser oder hellgelb gefärbter Niederschlag ist nicht zu berücksichtigen.

Vorheriges Filtriren des Wassers ist bei der Prüfung auf Ammoniak zu vermeiden, da das Filtrirpapier meist ammoniakhaltig ist. Wie salpetrige Säure, so kommt Ammoniak ebenfalls spurenweise im Regenwasser vor und kann mit letzterem auch in andere Wässer gelangen. Die aus dieser Quelle stammenden Ammoniakmengen sind jedoch zu gering, um die vorgeschriebene deutliche Reaction zu geben.

b) Quantitative Untersuchung.

1. **Bestimmung der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers.** Diese Bestimmung beruht auf der Eigenschaft der organischen Substanzen, durch Sauerstoff in einfachere Verbindungen umgewandelt zu werden; man benutzt dazu Lösungen von Kaliumpermanganat, welche roth sind und welche, wenn sie zu einem mit Schwefelsäure angesäuerten, organische Substanzen enthaltenden Wasser gefügt werden, bei dem Erhitzen unter Abgabe von Sauerstoff sich zersetzen und entfärben. Aus der Menge der entfärbten Chamäleonlösung von bestimmtem Gehalt lässt sich ersehen, ob ein Wasser beträchtliche oder nur unerhebliche Mengen organischer Substanzen enthält.

Oxalsäure wird durch Kaliumpermanganat in Kohlensäure und Wasser unter Aufnahme von Sauerstoff umgewandelt, und zwar ist zur Oxydation von 1 Gewichtstheil Oxalsäure ein bestimmtes und bekanntes Gewicht von Kaliumpermanganat erforderlich. Diese Eigenschaft wird benutzt, um die Chamäleonlösung einzustellen, d. h. ihren Wirkungswerth zu ermitteln und den letzteren von Zeit zu Zeit zu controliren, indem man feststellt, wie viel von der Chamäleonlösung erforderlich ist, um eine Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalt zu oxydiren. Die Oxydation ist beendigt, sobald die mit Schwefelsäure angesäuerte und erwärmte Oxalsäurelösung roth gefärbt wird.

Die organischen Stoffe zersetzen Kaliumpermanganat nicht in glatter Weise; man wendet daher stets überschüssige Kaliumpermanganatlösung an, zersetzt den Ueberschuss durch eine bestimmte Menge Oxalsäurelösung und stellt fest, wie viel Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation der dabei unzersetzt geblicbenen Oxalsäurelösung noch erforderlich ist. Von der gesammten Menge des hinzugefügten Kaliumpermanganats zieht man diejenige Menge ab, welche zur Oxydation der Oxalsäure erforderlich war und ermittelt so diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der organischen Substanzen verbraucht worden ist.

Ausführung: Man misst mittelst des Messcylinders (Nr. 6 der Geräthe) 50 ccm Wasser ab und bringt es in den sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgespülten Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe).

Man fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure und aus der Bürette (Nr. 10 der Geräthe) 5 ccm Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt das Gemisch und erhält es 10 Minuten lang in gelindem Sieden.

Man versetzt danach die Flüssigkeit mit 5 ccm Oxalsäurelösung, schüttelt bis zur Entfärbung und Klärung und tröpfelt nunmehr aus der graduirten Bürette, nachdem man sich den Stand der Flüssigkeit in derselben gemerkt hat, vorsichtig so lange Kaliumpermanganatlösung zu der heissen Flüssigkeit, bis der letzte Tropfen eine mindestens fünf Minuten lang bleibende, schwache Rothfärbung bewirkt.

Berechnung: Man zieht von der Summe der angewandten Cubikcentimeter Permanganatlösung diejenige Menge ab, welche zur Oxydation der hinzugefügten 5 ccm Oxalsäurelösung erforderlich war, und erhält so die Anzahl von Cubikcentimetern Permanganatlösung, welche zur Oxydation der in 50 ccm Wasser vorhandenen organischen Substanzen verwandt worden sind.

5 ccm der titrirten Oxalsäurelösung gebrauchen zu ihrer Oxydation genau 1,58 mg festen Kaliumpermanganats; so viel von letzterem ist also in derjenigen Menge Permanganatlösung enthalten, welche bei der weiter

unten beschriebenen Ermittelung des Wirkungswerthes der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation von 5 ccm der titrirten Oxalsäurelösung thatsächlich verbraucht worden ist.

Um nun den Gehalt an festem Kaliumpermanganat in der zur Oxydation der organischen Substanzen des Wassers verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern der Permanganatlösung zu ermitteln, multiplicirt man die Zahl mit $\frac{1,58}{x}$, wobei x die zur Oxydation von 5 ccm Oxalsäurelösung erforderliche Menge Permanganatlösung bedeutet. Hieraus ergeben sich die Milligramme festen Kaliumpermanganats für die in 50 ccm oder in 50 g Wasser vorhandenen organischen Substanzen. Durch Multiplication mit 2 wird das Resultat für 100 g Wasser gefunden, und da 100 g Wasser 100000 mg entsprechen, so ermittelt man damit die Theile Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser enthaltenen organischen Stoffe verwandt worden sind.

Beispiel:

Angewandt: Wasser . . . . 50 ccm
Hinzugefügt: Kaliumpermanganatlösung . . . . 5 ccm
„ Oxalsäurelösung . . . . 5 ccm
„ Nach dem Kochen Kaliumpermanganatlösung . . . . 2,8 ccm

Demnach verbraucht an Permanganatlösung 5 + 2,8 = 7,8 ccm.

Bei diesem Beispiel wird angenommen, dass 5 ccm Oxalsäurelösung 5,5 ccm Permanganatlösung entsprechen; mithin sind 5,5 ccm abzuziehen.

Es sind demnach zur Oxydation der organischen Substanzen in 50 ccm Wasser an Permanganatlösung verwandt . . . . 2,3 ccm.

Diese entsprechen gemäss obiger Erläuterung $\frac{2,3 \cdot 1,58}{5,5} = 0,66$ mg Kaliumpermanganat. Die in 100 g Wasser enthaltenen organischen Stoffe haben also $2 \times 0,66$ mg = 1,32 mg festen Kaliumpermanganats reducirt. Es sind mithin zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser vorhandenen organischen Stoffe 1,32 Theile festen Kaliumpermanganats erforderlich gewesen.

Wenn zur Oxydation der organischen Stoffe in 100000 Theilen Wasser mehr als ein Theil festen Kaliumpermanganats nothwendig ist, so ist dieser Befund bei der Beurtheilung des Wassers in Betracht zu ziehen.

Bei der Kaliumpermanganatlösung, welche sich zwar leicht verändert, aber dadurch nicht unbrauchbar wird, ist von Zeit zu Zeit für den Ausdruck $\frac{1,58}{x}$ die Zahl x von Neuem zu ermitteln, d. h. also festzustellen, in wie viel Cubikcentimetern dieser Lösung 1,58 mg festen und unzersetzten Kaliumpermanganats wirklich enthalten sind. Zu diesem Zwecke erhitzt man 45 ccm reines destillirtes Wasser in dem Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) mit 5 ccm der Oxalsäurelösung und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden und setzt darauf von der Permanganatlösung in der oben beschriebenen Weise so viel hinzu, bis der letzte Tropfen in der Flüssigkeit eine mindestens fünf Minuten lang bleibende schwache Röthung bewirkt. Man erfährt so die Cubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung, welche 5 ccm Oxalsäurelösung entsprechen und welche man als x in den Ausdruck $\frac{1,58}{x}$ einzusetzen hat.

2. **Bestimmung des Kochsalzes**: Chlornatriumlösungen geben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von Chlorsilber. Zur Zersetzung einer bestimmten Menge Chlornatrium ist eine bestimmte Menge Silbernitrat erforderlich. Das Ende der Zersetzung ist leicht zu erkennen, wenn man dem Gemisch eine kleine Menge Kaliumchromatlösung hinzugesetzt hat. Es färbt sich, sobald alles Chlornatrium zersetzt worden ist, der weisse Niederschlag durch gebildetes chromsaures Silber gelb. Wendet man nun eine bestimmte Wassermenge und eine Silberlösung von bestimmtem Gehalt an, so ergiebt sich der Kochsalzgehalt des Wassers unmittelbar aus der Menge der bis zur Erzeugung eines gelben Niederschlages erforderlichen Silberlösung.

Ausführung: Man misst mittelst des Messcylinders (Nr. 6 der Geräthe) 50 ccm Wasser ab, bringt es in den gut mit destillirtem Wasser ausgeschwenkten Kolben (Nr. 9 der Geräthe), fügt drei Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und lässt unter Umschütteln aus der Bürette (Nr. 10 der Geräthe) titrirte Silberlösung hinzutropfen, bis der entstehende, anfangs weisse Niederschlag eine schwach gelbrothe Färbung annimmt, welche beim Umschwenken nicht mehr verschwindet.

Berechnung: 1 ccm Silberlösung zersetzt 5,85 mg Chlornatrium. Multiplicirt man daher die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 5,85, so erhält man die in 50 g Wasser vorhandenen Milligramme Kochsalz und durch Multiplication mit 2 den in 100000 Theilen Wasser vorhandenen Kochsalzgehalt.

Beispiel:

Zur Zersetzung des Kochsalzes in 50 ccm Wasser sind 0,8 ccm Silberlösung verbraucht worden; in diesen 50 ccm sind mithin $0,8 \times 5,85 = 4,68$ mg oder in 100000 Theilen $4,68 \times 2 = 9,36$ Theile Kochsalz enthalten.

Wenn ein Wasser mehr als 6 Theile Kochsalz in 100000 Theilen enthält, so ist dieser Befund bei der Beurtheilung einer etwaigen Verunreinigung in Betracht zu ziehen.

3. **Bestimmung der Gesammthärte**: In Wasser gelöste Calcium- und Magnesiumsalze geben mit Seifelösung einen weissen Niederschlag von saurem, fettsaurem Calcium bezw. Magnesium. Die Zersetzung ist beendet, sobald das Wasser beim Schütteln schäumt. Wenn man nun eine Seifelösung anwendet, von welcher ein bestimmtes Volum im Stande ist, eine genau bekannte Menge eines gelösten Calciumsalzes zu zersetzen, so lässt sich in einer bestimmten Menge Wasser der Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen, als Kalk, d. h. Calciumoxyd berechnet, ermitteln.

Ausführung: Man füllt das Stöpselglas (Nr. 12 der Geräthe) genau bis zur Marke (40 ccm) mit Wasser und stellt es verstöpselt zur Seite.

Man füllt mit der Seifelösung die Tropfbürette (Nr. 11 der Geräthe) bis zum obersten Theilstrich, indem man einen spitzigen Glasstab in die grössere Oeffnung einsenkt und an demselben die Seifelösung langsam herunterfliessen lässt. Der Innenraum der Bürette ist so graduirt und die Concentration der Seifelösung so gewählt, dass jeder Theilstrich 1 französischen Härtegrade, d. h. 1 Theil Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser, entspricht.

Man fasst die Bürette mit Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, schliesst die grössere Oeffnung mit dem Zeigefinger, bringt die kleinere Ausflussöffnung in den Hals der in die linke Hand genommenen Flasche

(Nr. 12 der Geräthe), welche die zu prüfende Wasserprobe enthält, und lässt etwa bis zum fünften Theilstrich unter entsprechender Neigung und Lüftung des Zeigefingers von der Seifelösung einfliessen. Man verstöpselt nunmehr die Flasche wieder und schüttelt stark mit auf- und abwärtsgehenden Bewegungen.

Zeigt sich nach dem Schütteln kein feinblasiger Schaum, so tropft man unter wiederholtem Schütteln langsam von Neuem Seifelösung hinzu, bis durch den letzten Tropfen der gewünschte zarte, fünf Minuten lang stehende Schaum erzeugt wird.

Berechnung: Die Zahl, welche dem Stande der Seifelösung bei senkrechter Haltung der Bürette entspricht, zeigt unmittelbar die französischen Härtegrade in 100000 Theilen Wasser an. Zur Umrechnung der französischen in deutsche Härtegrade, d. h. Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser, multiplicirt man die Zahl der ersteren mit 0,56.

Sollten mehr als 22 Grade Seifelösung bis zur Schaumbildung erforderlich sein, so muss der Versuch wiederholt werden, weil sich über 22 hinaus Fehlerquellen ergeben. Man verdünnt bei dem neuen Versuch das zu untersuchende Wasser entsprechend mit destillirtem Wasser und multiplicirt mit dem Verdünnungscoëfficienten.

Beispiel:

Angewendet sind 10 ccm Wasser, mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt; verbraucht sind 10 Grade Seifelösung, Gesammthärte $= 10 \times 4 = 40$ Grade französische $= 40 \times 0,56 = 22,4$ deutsche Grade.

Die verunreinigten Wässer zeigen in der Regel hohe Härtegrade. Als Anzeichen stattgefundener Verunreinigung verdient die Härte eines Wassers Beachtung, wenn sie 20 deutsche oder 36 französische Härtegrade überschreitet und dieser Gehalt der Gesteinsformation nicht entspricht.

4. Bestimmung der bleibenden Härte (Prüfung auf Schwefelsäure). Die in dem Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, welche die Gesammthärte des Wassers bedingen, bestehen gewöhnlich aus Bicarbonaten und Sulfaten des Calciums und Magnesiums. Durch Kochen werden die genannten beiden löslichen Bicarbonate in unlösliche Carbonate umgewandelt. Die in Lösung verbleibenden Sulfate des Calciums und Magnesiums und Spuren von Calciumcarbonat bedingen in der Regel allein die bleibende Härte des Wassers. In verunreinigten Wässern finden sich häufig Sulfate der Alkalimetalle neben schwefelsaurem Calcium und Magnesium; der grössere Theil der in unreinen Wässern vorhandenen Schwefelsäure ist aber in der Regel an Calcium und Magnesium gebunden. Die Bestimmung der bleibenden Härte giebt daher gewöhnlich annähernden Aufschluss über den Minimalgehalt eines Wassers an Schwefelsäure.

Der Bestimmung der bleibenden Härte hat eine qualitative Prüfung auf Schwefelsäure voranzugehen. Zu dem Ende versetzt man in einem Reagirglase etwa 20 ccm Wasser mit fünf Tropfen Salzsäure und acht bis zehn Tropfen Chlorbaryumlösung; bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht eine weisse Fällung von Baryumsulfat.

Nur wenn bei der vorstehenden Probe ein deutlicher Niederschlag erhalten wurde, hat man nöthig, zur Bestimmung der bleibenden Härte zu schreiten, welche in dem ausgekochten Wasser genau in derselben Weise wie die Bestimmung der Gesammthärte in dem ungekochten Wasser ausgeführt wird.

Ausführung: Man bringt 100 ccm Wasser in den Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) und erhitzt während einer halben Stunde zum gelinden Sieden, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Schliesslich bringt man das Ganze in den Messcylinder Nr. 6, füllt mit destillirtem Wasser genau bis zur 100 ccm-Marke auf, filtrirt und bestimmt in 40 ccm des Filtrats die Härte nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode.

Berechnung: Die so bestimmten französischen Härtegrade werden wiederum durch Multiplication mit 0,56 auf deutsche Härtegrade reducirt. — Von letzteren werden zwei, als durch das in Lösung gebliebene kohlensaure Calcium bedingt, abgezogen; der Rest, mit 1,43 multiplicirt, ergiebt die Theile Schwefelsäure, welche in 100000 Theilen Wasser an Calcium und Magnesium gebunden vorhanden sind.

Beispiel:

Die bleibende Härte ist zu 12 französischen oder $12 \times 0,56 = 6,72$ deutschen Härtegraden gefunden worden. — Dieselben entsprechen $6,72 - 2 = 4,72 \times 1,43 = 6,75$ Theilen Schwefelsäure in 100000 Theilen Wasser.

Die bleibende Härte ist bei der Beurtheilung der Verunreinigung des Wassers zu berücksichtigen, wenn dieselbe mehr als 16 französische = 9 deutsche Härtegrade beträgt, oder mit anderen Worten, wenn in 100000 Theilen Wasser mehr als $9 - 2 = 7 . 1,43 = 10$ Theile an Calcium oder Magnesium gebundene Schwefelsäure vorhanden sind.

Zu der etwa zwei Stunden in Anspruch nehmenden Ausführung der im Vorstehenden erläuterten physikalischen und chemischen Versuche bedarf man eines Reagentienkastens mit nachstehendem Inhalt:

a. Geräthe.

1. 12 grössere Reagirgläser von etwa 25 ccm Inhalt und 15 cm Länge.
2. 1 zusammenlegbares Gestell aus Weissblech für 6 Reagirgläser.
3. 3 Drahtnetze.
4. 2 Glastrichter von 8 cm oberem Durchmesser.
5. 3 Glasstäbe und 1 Glasrohr von 20 cm Länge, an der einen Seite etwas zugespitzt.
6. 1 Messcylinder von 100 ccm Inhalt und 1 ccm Theilung zum Abmessen der Wasserproben.
7. 1 Pipette von 10 ccm Inhalt und $^1/_{10}$ ccm Theilung zum Abmessen der Reagentien; nach jedesmaligem Gebrauch sorgfältig mit destillirtem Wasser zu reinigen; vor Abmessung von Oxalsäurelösung mit $^1/_2$ ccm dieser Lösung sorgfältig auszuschwenken.
8. 2 flache weisse Porcellanschalen, 1 von 75 und 1 von 85 mm oberem Durchmesser.
9. 2 Kochkolben von 150 ccm Inhalt.
10. 2 Tropfbüretten von 10 ccm Inhalt und $^1/_{10}$ ccm Theilung, die eine für die Chamäleon-, die andere für die Silberlösung bestimmt; die erstere ist, wenn nicht ganz trocken, jedesmal vorher mit $^1/_2$ ccm Chamäleonlösung auszuschwenken und nach dem Gebrauch sorgfältig, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, zu reinigen. Für beide Lösungen kann auch dieselbe Bürette dienen, wenn sie jedesmal

sorgfältig gereinigt und mit kleinen Mengen der Lösung ausgeschwenkt wird.

11. 1 Tropfbürette (Hydrotimeter) für Seifelösung.
12. 1 Stehcylinder mit Glasstöpsel von 75 ccm Inhalt mit Marke bei 40 ccm.
13. 1 korkzieherartig gewundener starker Eisendraht zur Reinigung der Gläser mittelst Filtrirpapier.
14. 1 Buch gutes Filtrirpapier.
15. 1 Spirituslampe von Glas mit Glaskapsel.
16. 1 zusammenlegbarer Dreifuss.
17. 1 Spirituslampe nach Berzelius.

b. Reagentien.

In Flaschen mit Glasstöpsel von 200 ccm Inhalt (Nr. 8 und 10 sind von braunem Glase):

1. Brucinlösung (1 : 800 destillirtes Wasser).
2. Concentrirte Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht (salpetersäurefrei; über die Prüfung siehe S. 813).
3. Verdünnte Schwefelsäure; wird frisch bereitet, indem man 50 ccm der concentrirten Säure im dünnen Strahl in 150 ccm destillirtes Wasser fliessen lässt.
4. Salpeterlösung (0,04 g im Liter); hält sich unverändert.
5. Jodkaliumlösung (1 : 400); wird, wenn verdorben, durch Auflösen von 0,5 g Jodkalium in 200 ccm destillirten Wassers bereitet. Ueber Prüfung auf Reinheit des Jodkaliums siehe S. 814.
6. Chlorzinkstärkelösung; wird, wenn verdorben, wieder bereitet, indem man 1 g Kartoffelstärke mit 10 ccm destillirten Wassers anrührt und die erhaltene Milch mit einer Auflösung von 5 g Chlorzink in 40 ccm Wasser unter zeitweisem Ersetzen des verdampften Wassers kocht, bis die Flüssigkeit fast klar geworden ist; man füllt alsdann auf 200 ccm auf, lässt die Lösung kurze Zeit sich absetzen und filtrirt in das Standgefäss.
7. Nessler'sches Reagens; wird, wenn verbraucht oder verdorben, wieder bereitet, indem man einer Auflösung von 10 g Jodkalium in 20 ccm destillirten Wassers so lange eine concentrirte heisse Lösung von 6 g Quecksilberchlorid (Sublimat) hinzusetzt, bis der dadurch erzeugte Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen; dann fügt man eine Auflösung von 30 g Kaliumhydrat in 60 ccm Wasser hinzu, lässt das Ganze kurze Zeit stehen, verdünnt darauf mit destillirtem Wasser auf 200 ccm, lässt den in der Flüssigkeit vorhandenen Niederschlag sich vollständig absetzen und bringt die klaren Antheile der Lösung in die Standflasche. Filtriren der Lösung ist nicht statthaft, siehe S. 814. Bei langem Stehen bilden sich gelbrothe Niederschläge, wodurch die Wirkung indessen nicht beeinträchtigt wird. Man verwendet die darüber stehende klare Flüssigkeit.
8. Titrirte Oxalsäurelösung (0,63 g im Liter, $^1/_{100}$ normal); hält sich, wenn an einem vor Licht geschützten Orte aufbewahrt, länger als $^1/_2$ Jahr unverändert; nach Ablauf dieser Zeit muss sie neu bereitet werden, indem man 0,315 g krystallisirte reine Oxalsäure in 500 ccm destillirten Wassers löst.

9. Titrirte Kaliumpermanganatlösung (0,34 g im Liter, annähernd $^1/_{100}$ normal); wird neu bereitet, indem man 0,17 g krystallisirtes Kaliumpermanganat in 500 ccm destillirten Wassers löst. Ueber Ermittelung des Verhältnisses, in welchem die Wirkung der so bereiteten Lösung zur titrirten Oxalsäurelösung steht, siehe Seite 816.
10. Titrirte Silbernitratlösung (17 g im Liter, $^1/_{10}$ normal); hält sich an einem vor Licht geschützten Orte unverändert; wird frisch bereitet, indem man 4,25 g geschmolzenes Silbernitrat in 250 ccm chlorfreien destillirten Wassers löst.

In Flasche mit Glasstöpsel von 500 ccm Inhalt:

11. Titrirte Seifelösung; 2,4 ccm zersetzen 8,8 mg Calciumcarbonat; hält sich jahrelang unverändert; etwaige Flockenbildung wird durch Erwärmen im Warmwasserbade beseitigt.

In Flaschen mit Glasstöpsel von 50 ccm Inhalt:

12. Ferrocyankaliumlösung (gelbes Blutlaugensalz 1 : 20).
13. Chlorbaryumlösung (1 : 10).
14. Lösung von neutralem, gelbem Kaliumchromat (1 : 20).

E. Mikroskopische Untersuchung.

Das Wasser wird unter sorgfältiger Vermeidung jeder Verunreinigung (siehe Seite 669) in sterilisirte Erlenmeyer'sche Kölbchen oder ausgekochte Medicinflaschen gefüllt. Aus diesen Gefässen werden zunächst die in F. (s. folgende Seite) als erforderlich bezeichneten Proben entnommen und in der dort angegebenen Weise verarbeitet. Ist das geschehen, so wird der in den Aufnahmegefässen verbliebene Wasserrest in ein Spitzglas übertragen. Die suspendirten gröberen Stoffe senken sich nach 12 bis 24 Stunden zu Boden; ihnen folgen die meisten der belebten Wesen.

Nach geschehener Sedimentirung führt man eine Pipette, deren obere Oeffnung man mit dem Zeigefinger geschlossen hält, bis auf den Boden des Glases, lüftet den Finger einen Augenblick, schliesst wieder und bringt einen Tropfen des in die Pipette aufgestiegenen Bodensatzes auf ein Deckgläschen. Dieses legt man mit dem Tropfen nach unten entweder auf einen gewöhnlichen Ojectträger oder man deckt dasselbe auf den Ausschliff eines „hohlen" Objectträgers und beobachtet den „hängenden" Tropfen. In beiden Fällen ist zuerst mit 100facher Vergrösserung und enger Blende und dann erst mit stärkeren Vergrösserungen und weiterer Blende zu untersuchen.

In erster Reihe ist die Beobachtung darauf zu richten, ob nicht Substanzen, welche der menschlichen Oekonomie entstammen, im Wasser vorhanden sind.

Leicht erkennbare Stoffe dieser Art sind Küchenabfälle oder Kothreste. Findet man Kartoffelschalen, gekochte Stärkekörner u. dergl. in einem Wasser, so hat eine Verunreinigung desselben mit Küchenabfällen stattgefunden; das Eindringen von Koth in das Wasser wird dargethan durch das Auffinden der Eier bezw. Larven von Eingeweidewürmern oder durch das Auffinden von unverdauten Fleischpartikelchen; letztere erscheinen als durch Gallenfarbstoff intensiv gelb gefärbte Schollen, welche oft noch Längs- oder Querstreifung zeigen. Gerade der Schlamm des Wassers ist, da die Fleischpartikel und überhaupt die suspendirten Theilchen sich leicht zu Boden setzen, darauf hin zu untersuchen.

Ein Wasser, welches viele niedere Thiere oder chlorophyllfreie Pflanzen (Fadenbakterien etc.) enthält, ist je nach ihrer Menge als minderwerthig oder als unbrauchbar zu bezeichnen. Ein Wasser, in welchem entweder Stoffe gefunden werden, oder in welches Stoffe hinein gelangen können, die dem menschlichen Haushalte entstammen, ist als Genusswasser zu verwerfen.

F. Bakteriologische Untersuchung.

1. Die Bestimmung der Zahl der Mikroorganismen im Cubikcentimeter Wasser: Das zu untersuchende Wasser ist in sterilisirten Gefässen so aufzusammeln, dass Verunreinigungen ausgeschlossen bleiben.

Die Untersuchung muss der Einfüllung möglichst unmittelbar folgen. Ist das nicht möglich, so werde das Gefäss mit dem zu untersuchenden Wasser in Eis aufbewahrt.

(Um den Gehalt des Wassers an Bakterien einigermaassen schätzen zu können, lässt man einen Tropfen auf dem Deckgläschen eintrocknen. Darauf wird das Präparat mit der Seite, auf welcher der Wassertropfen eingetrocknet war, nach oben zweimal rasch durch die Flamme eines Bunsenbrenners oder dreimal durch die Flamme einer Spirituslampe gezogen und dann mit schwacher Carbolfuchsinlösung (Seite 826) oder Victoriablaulösung (Seite 826) gefärbt, abgespült mit einem Tröpfchen Wasser auf den Objectträger gelegt und unter dem Mikroskop bei Anwendung der Oelimmersion, des schwachen Oculars und der vollen Beleuchtung untersucht, wobei besonders die Mikroorganismen ins Auge zu fassen sind; die meisten derselben liegen an dem Rande des Tropfens.)

Man entnimmt mit sterilisirter Pipette 1 ccm des Wassers und fügt denselben der in einem Reagensröhrchen befindlichen und bis auf 30° erwärmten Nährgelatine hinzu. Ein zweites Röhrchen mit Nährgelatine wird mit $^1/_2$ ccm, ein drittes mit einem Tropfen des fraglichen Wassers versetzt. Die Zahl der Tropfen, welche einem Cubikcentimeter der Pipette entspricht, wird durch Abzählen gefunden.

Den Rest der zu untersuchenden Flüssigkeit lässt man, wie schon unter E. erwähnt ist, sedimentiren.

Die mit Nährgelatine und den angegebenen Wassermengen beschickten Röhrchen werden auf sterilisirte Glasplatten ausgegossen. Die Glasplatten müssen horizontal liegen und möglichst abgekühlt sein. Zweckmässig benutzt man dazu das Seite 665 abgebildete Stativ; um das Auffallen von Keimen zu verhüten, werden sie mit einer Glasglocke überdeckt.

Nachdem die Gelatine auf den Glasplatten erstarrt ist, werden die Platten in eine feuchte Kammer gebracht. Diese stellt man sich aus zwei in einander passenden Glasschalen (Käseglocke) her. Der Boden der unteren Schale wird mit einer Lage angefeuchteten Filtrirpapiers bedeckt. Die Platten selbst legt man auf Glasbänkchen (Seite 825). Fehlen Glocken, so legt man die Platten zwischen zwei tiefe Teller, und bringt etwas mehr angefeuchtetes Filtrirpapier in den unteren Teller. Glasbänkchen sind in diesem Falle überflüssig.

Die Glocken mit den Platten werden zwei bis acht Tage lang in einen Raum gestellt, dessen Temperatur ungefähr 20° C. beträgt.

In gewissen Fällen, wenn man z. B. ausserhalb des Laboratoriums arbeiten muss, ist es nützlich, das eben angegebene Verfahren etwas zu

modificiren. Man benutzt statt der Glasplatten sterilisirte, flache, etwa $1\frac{1}{2}$ cm hohe, 12 cm weite Glasschalen, in welche man die mit dem zu untersuchenden Wasser gemischte Nährgelatine giesst; etwas grössere, ebenfalls sterilisirte Glasschalen vermitteln den Verschluss, indem sie über die unteren gestülpt werden (Petri'sche Schalen). Man kann auch nach der v. Esmarch'schen Rollröhrchen-Methode verfahren, indem man die mit dem fraglichen Wasser und verflüssigter Nährgelatine beschickten Röhrchen ausser mit dem Wattepfropfen noch mit einer Gummikappe schliesst und die Röhrchen in Eiswasser oder kaltem Wasser so lange um die Längsaxe dreht, bis die Gelatine in dünner Schicht an den Wänden erstarrt ist. Die Gelatine soll dabei nicht mit dem Wattepfropfen in Berührung kommen.

Man controlirt die Platten und Röhrchen täglich und achtet hauptsächlich darauf, ob verflüssigende Bakterien ein baldiges Zählen nothwendig machen. Wenn angängig, zählt man nicht vor dem vierten oder fünften Tage, weil erst um diese Zeit die meisten der in der Gelatine eingeschlossenen Keime zu Colonien ausgewachsen sind und mit Hülfe der Lupe als solche erkannt werden können.

Um die Zahl der Colonien zu ermitteln, legt man die Platten auf eine matte, schwarze Unterlage und bringt in etwa 3 bis 5 mm Höhe über der Oberfläche der Gelatine eine zweite Glasplatte an, welche in Felder von je 1 qcm Grösse getheilt ist — Zählplatte nach Wolffhügel. — Die Zerlegung einiger Felder in Unterabtheilungen ist wünschenswerth.

Dann zählt man unter Zuhülfenahme einer Lupe die Colonien. Sind sehr viele Keime zur Entwickelung gekommen, so zählt man nicht die ganze Platte ab, sondern nur einige Quadratcentimeter, dividirt die gezählten Quadrate in die Menge der von der Gelatine bedeckten Quadrate und multiplicirt mit der Anzahl der gefundenen Colonien.

Die Anzahl der Bakterien ist nach der Art der Wässer sehr verschieden. Im Flusswasser übersteigt sie oft viele Tausende pro Cubikcentimeter. Die Seen sind im Allgemeinen weniger keimreich als die Flüsse.

Ein plötzliches Ansteigen der Keimzahl in offenen Wässern zeigt eine neue Verunreinigung und damit in manchen Fällen eine gesteigerte Infectionsmöglichkeit an. Ein plötzliches Ansteigen der Bakterienzahl in dem Wasser mancher Wasserversorgungsanlagen nach elementaren Ereignissen, Hochwasser, starken Regengüssen u. s. w., bedeutet eine zeitlich ungenügende Bodenfiltration.

Das Wasser, welches eine gut eingerichtete, gut functionirende Sandfiltration liefert, hat durchschnittlich nicht mehr als 100 Bakterien im Cubikcentimeter.

Nicht verunreinigte Quellen führen gewöhnlich nicht mehr als 50 Mikroorganismen im Cubikcentimeter.

Der Gehalt der Brunnen an Bakterien schwankt in Folge der verschiedensten Einflüsse so sehr, dass aus ihm, besondere Fälle ausgenommen, ein Schluss auf die Infectionsmöglichkeit nicht gezogen werden kann. Ueber die „Verdächtigkeit", d. h. die Möglichkeit des Eindringens von Krankheitserregern entscheidet die Construction des Brunnens und die Localität, die bakteriologische Untersuchung ist hier meistens überflüssig.

Die Möglichkeit der Infection liegt vor, wenn in bewohnter oder bebauter Gegend bakterienhaltiges Grundwasser oder ungenügend filtrirtes Oberflächenwasser immer oder zeitweilig in den Brunnen zu dringen vermag.

2. **Die Bestimmung der Krankheitserreger im Wasser** (siehe Seite 701). Bei Wasseruntersuchungen hat man hauptsächlich auf die Erreger der Cholera und des Typhus zu achten.

Niemals kann man durch den mikroskopischen Befund allein die Anwesenheit dieser Krankheitserreger constatiren, immer muss die Cultur mit zu Hülfe genommen werden.

Wenn in einem Wasser Cholera- und Typhusbacillen in nicht zu geringer Zahl und in passender Vertheilung enthalten sind, so müssen sie sich schon auf den vorstehend beschriebenen Culturplatten finden.

Bei Cholera wendet man ausserdem stets das „Anreicherungsverfahren" an, indem man zu mehreren Kölbchen mit je 100 ccm Wasser, so viel einer 10 procentigen Peptonkochsalzlösung zusetzt, dass die Lösung einprocentig wird. Etwa 10 bis 20 Stunden bei 37° gehalten, haben sich die im Wasser enthaltenen Vibrionen stark vermehrt.

Man entnimmt von der Oberfläche (Häutchen) eine Probe und färbt, überträgt eine andere Probe in Nährgelatine, fertigt zwei Verdünnungen an, giesst zu Platten aus und überträgt eine dritte Probe auf Agar in Petri'sche Schalen. Letztere werden wiederum bei 37° gehalten; und schon nach 6 bis 10 Stunden lassen sich die bläulichen Choleracolonien erkennen. Von diesen Reinculturen werden abermals Gelatineplattenculturen angefertigt und Röhrchen mit 1 Proc. Peptonkochsalzwasser und mit schräg erstarrtem Agar, sowie Bouillontropfen hohler Objectträger geimpft, ausserdem wird eine Stichcultur in feste Nährgelatine gemacht.

Die gefärbten Präparate müssen die gekrümmte Form der Bacillen zeigen, im hohlen Objectträger muss die eigenthümliche, an einen tanzenden Mückenschwarm erinnernde Bewegung bemerkbar sein. Im Peptonwasser muss nach Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure die Indolrothreaction auftreten. Die wichtigsten Erkennungsmerkmale bieten aber die Colonien auf den Gelatineplatten.

Die Choleracolonien zeigen sich dort bei 100 facher Vergrösserung unter Benutzung einer engen Blende von glasheller bis leicht gelbröthlicher Farbe, die Oberfläche und der Rand sind uneben, höckerig, die einzelnen kleinen Vorsprünge sind stark lichtbrechend, so dass die ganze Colonie aussieht, als bestände sie aus feinsten, unregelmässig geformten Glaspartikelchen.

Die Choleracolonien verflüssigen die Nährgelatine nur in ihrer nächsten Nähe, sie sinken dabei in die Tiefe ein, bilden somit kleine trichterförmige Löcher von geringem, selten 2 mm überschreitendem Durchmesser.

Im Uebrigen sei auf das Capitel XV, D. Cholera verwiesen.

Für den Typhusbacillus giebt es ein Anreicherungsverfahren wie bei Cholerauntersuchungen leider nicht. Jedoch hat man versucht, dem Typhus relativ bessere Existenz- und Wachsthumsbedingungen zu geben als den übrigen Mikroorganismen. Man strebt dieses an durch Cultur auf Kartoffelgelatine oder Carbolsäuregelatine (0,1 proc. Carbolsäure) oder durch Vorbehandlung des Wassers mit Carbolsäure etc. (siehe Seite 702).

Neben dem gewöhnlichen Verfahren möge auch eines der oben erwähnten eingeschlagen werden.

Den Ausgangspunkt für die Untersuchung auf Typhusbacillen bildet immer die Plattencultur.

Die Typhuscolonien erscheinen bei 100 facher Vergrösserung, wenn sie in der Tiefe der Gelatine liegen, rund, gelbbräunlich, oft etwas streifig; sie verbreiten sich, sofern sie an der Oberfläche liegen, ziemlich schnell,

aber nur auf geringe Entfernungen hin, und stellen daselbst graubräunliche oder graue, durchscheinende Flecken mit deutlicher Streifung dar. Sie verflüssigen die Gelatine nicht.

Man entnimmt den verdächtigen Colonien eine Probe; verstreicht sie auf schrägem Agar und impft durch Stich in Traubenzuckergelatine. Die ohne Gasentwickelung gewachsenen Mikroben werden mikroskopirt (Färbung mit Carbolfuchsin). Die Typhusbacillen sind kurze, gerade Stäbchen mit abgerundeten Ecken,. sie sind ungefähr $1/3$ so lang als der Durchmesser eines rothen Blutkörperchens, liegen oft zu zweien und mehreren zusammen und bilden dann kurze Fäden; sie färben sich schwach mit Methylenblau, gut mit Carbolfuchsin, aber nicht nach der Gram'schen Methode. Findet man, dass die „verdächtigen" Colonien aus Bacillen bestehen, welche die soeben angeführten Eigenschaften besitzen, so bringt man einen kleinen Theil der Colonie auf ein Deckgläschen, dessen Mitte einen Tropfen Bouillon trägt, und deckt dasselbe auf einen hohlgeschliffenen Objectträger. Die Typhusbacillen besitzen eine selbständige, nicht sehr lebhafte Bewegung, die Fäden haben Schlangenbewegungen.

Weiter entnimmt man von den ohne Gasentwickelung gewachsenen Culturen, deren Mikroben in Form, Färbbarkeit und Bewegung den Typhusbacillen entsprechen, und impft 1) auf sterilisirte, gekochte und mit geglühtem Messer durchschnittene Kartoffeln, legt sie in Glasschalen und stellt diese in einen Raum (Brütkasten), dessen Temperatur möglichst 37° beträgt; nach 24 bis 72 Stunden zeigt sich bei Typhus eine gleichmässige, mattglänzende Oberfläche, 2) in dreiprocentiges Peptonkochsalzwasser; nach mehrtägigem Wachsthum darf die Cultur auch nach Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von Kalium nitrosum in Wasser und von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure keine Rothfärbung zeigen, 3) in Milch, welche trotz mehrtägigen Aufenthaltes im Brütapparat nicht gerinnt, 4) in U-Röhrchen mit Fleischwasser, worin keine Gasbildung auftritt, 5) in Lackmusmolke, dreiproc. Säure bildend, 6) in Kölbchen mit Fleisch, keine stinkende Fäulniss zeigend, sowie 7) auf mineralische Nährlösung, wo Wachsthum ausbleibt (siehe die Tabelle Seite 717). Alle Versuche sollen mit einer Cultur echter Typhusbacillen und echter Colibacillen controlirt werden.

Utensilien für die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung.

1. Einige sterilisirte Erlenmeyer'sche Kölbchen bezw. Reagensröhrchen oder ausgekochte Medicinflaschen mit Verschluss aus sterilisirter Watte oder ausgekochten Korkpfropfen.
2. Ein Mikroskop mit mindestens einem schwachen Trockensystem und einem Oelimmersionssystem, Abbe'schem Beleuchtungsapparat und dem für die Immersionslinse passenden Oel.
3. Gewöhnliche und hohle Objectträger.
4. Deckgläschen.
5. Zwei Platinnadeln, von welchen eine zu einer Oese umgebogen ist.
6. Eine Pincette.
7. Sterilisirte Glasplatten von ungefähr 12 × 9 cm Seite.
8. Einige sterilisirte 1 ccm-Pipetten mit $1/10$ Theilung.
9. Glasglocken bezw. Teller zur Herrichtung von feuchten Kammern.
10. Glasbänkchen.

11. Eine Zählplatte, d. h. eine in Quadratcentimeter getheilte Glasplatte über mattschwarzer Unterlage.
12. Statt der Glasplatten (des Nivellirständers) und der feuchten Kammer kann man auch flache, etwa $1\frac{1}{2}$ cm hohe und 10 cm im Durchmesser haltende Glasschalen verwenden (Petri'sche Schalen), welche mit entsprechend grösseren Glasschalen derselben Construction zugedeckt werden.
13. Lupe, Spitzglas. (Spirituslampe, Filtrirpapier u. s. w. sind bereits bei den Geräthen für die chemische Untersuchung aufgeführt.)
14. Reagensröhrchen mit sterilisirter Nährgelatine.
15. Lösung von Sublimat 1 pro Mille.
16. Vaselin oder sonstiges Fett.
17. Farblösungen in Flaschen mit kleinen Pipetten, und zwar:

    Methylenblau- und Victoriablaulösung. Victoria- und Methylenblau löst man zu 2 bis 4 g in 15 ccm Alkohol und verdünnt die Lösung mit 85 ccm Wasser.

    Gentianaviolettlösung und wässerige Fuchsinlösung. Gentianaviolett löst man durch Schütteln zu 2,5 g, Fuchsin zu 1,0 g in je 100 ccm Wasser und filtrirt.

    Carbolfuchsinlösung. Fuchsin löst man zu 1,0 g in 10,0 ccm Alkohol, fügt 100 ccm einer fünfprocentigen Carbollösung hinzu und verdünnt um die Hälfte mit destillirtem Wasser.

    Farblösung für die Gram'sche Methode. 15 Tropfen Anilinöl werden mit 15 g Wasser in einem Reagensglase mehrere Minuten geschüttelt, worauf man das gesättigte Anilinwasser abfiltrirt. Zu dem Filtrat setzt man 4 bis 5 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Gentianaviolett und erhält so die Anilinwassergentianaviolettlösung.

    Die zum Eintauchen des Präparates erforderliche Jodjodkaliumlösung wird hergestellt aus 1 g Jod, 2 g Jodkalium und 300 ccm Wasser.
18. Zur Diagnose der Cholera- und Typhusbacillen sind alle die im Capitel XV, B. (Seite 658 u. f.) angegebenen Nährmaterialien erforderlich.

Die Resultate der vorläufigen Prüfung des Wassers auf gröbere Verunreinigungen schlagen wir vor, in der durch das nachstehende Schema gegebenen Weise zu protokolliren:

Laufende Nummer	Ort und Tag der Untersuchung	A. Locale Untersuchung. Beschreibung der Wasserbezugsquelle und ihrer Umgebung, sowie der Art der Wasserentnahme und des Transports	B. Physikalische Untersuchung auf:				C. Chemische Untersuchung							D. Mikroskopische Prüfung	Bakteriologische Prüfung	Schlussurtheil über das untersuchte Wasser
							a. qualitativ auf			b. quantitativ auf						
			Temperatur	Geschmack	Geruch	Farbe und Klarheit	Salpetersäure	1) Eisenoxyd 2) salpetrige Säure	Ammoniak	organische Substanzen	Kochsalz	Gesammthärte	1) bleibende Härte 2) Schwefelsäure			
		Ob Quell- oder Brunnen- oder offenes Wasser etc.? Ob Verunreinigung von aussen her möglich? Construction der Brunnen, der Quellstube? Resultat der Besichtigung derselben? Tiefe des Wasserspiegels? Lage der Wasserbezugsquelle zu Gebäulichkeiten? Schmutzstätten? Lage und Art der Erdschichten? Sonstige bemerkenswerthe Befunde?				Wenn Trübungen vorhanden sind, ob rasch oder langsam sich absetzend? ob aus anorganischen Substanzen oder aus Bakterien bestehend?	Ist die Reaction stärker als in der Controlflüssigkeit, oder schwächer?	ad 1. ja oder nein. ad 2. ob binnen 15 Minuten eine deutliche Reaction eingetreten?	Ob binnen 15 Minuten die Reaction deutlich gelb oder gelbroth eingetreten?	1) Angabe des Titerstandes der Permanganatlösung. 2) Wie viele Theile festes Permanganat erfordern 100 000 Thle. Wasser zur Oxydation?	Wie viele Theile Kochsalz sind in 100 000 Thln. Wasser enthalten?	Angabe der deutschen Härtegrade in 100 000 Theilen Wasser.	1) Giebt Chlorbaryum einen deutlichen Niederschlag? 2) Event. Angabe der deutschen Härtegrade. 3) Wie viele Theile Schwefelsäure sind in 100 000 Theilen Wasser enthalten?	Sind anorganische Partikel, pflanzliche und thierische Ueberreste, besonders Abfälle aus menschlichen Haushaltungen, oder Bestandtheile der Fäces nachzuweisen?	Anzahl der pro Cubikcentimeter gefundenen Bakterien.	

REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

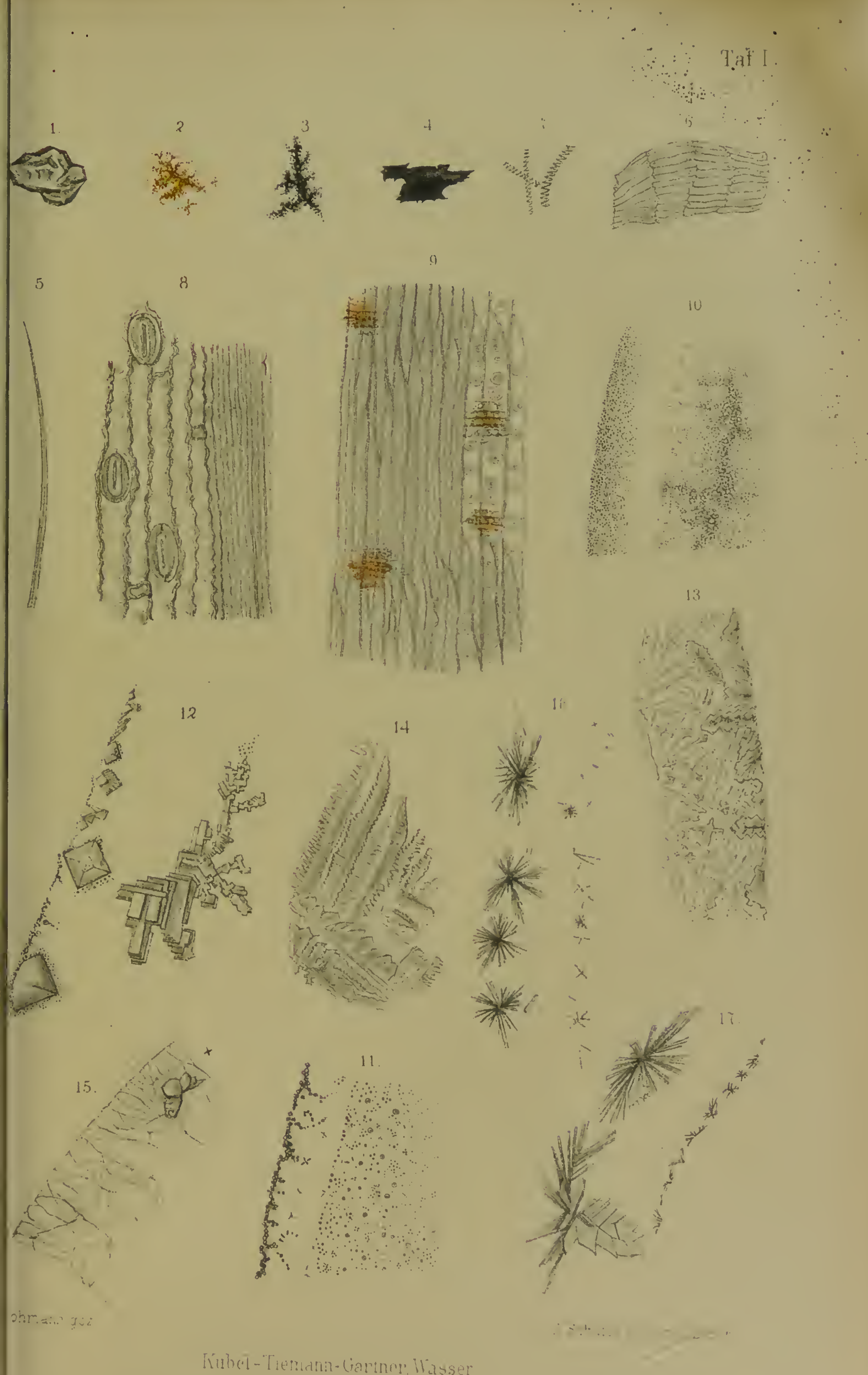
V.

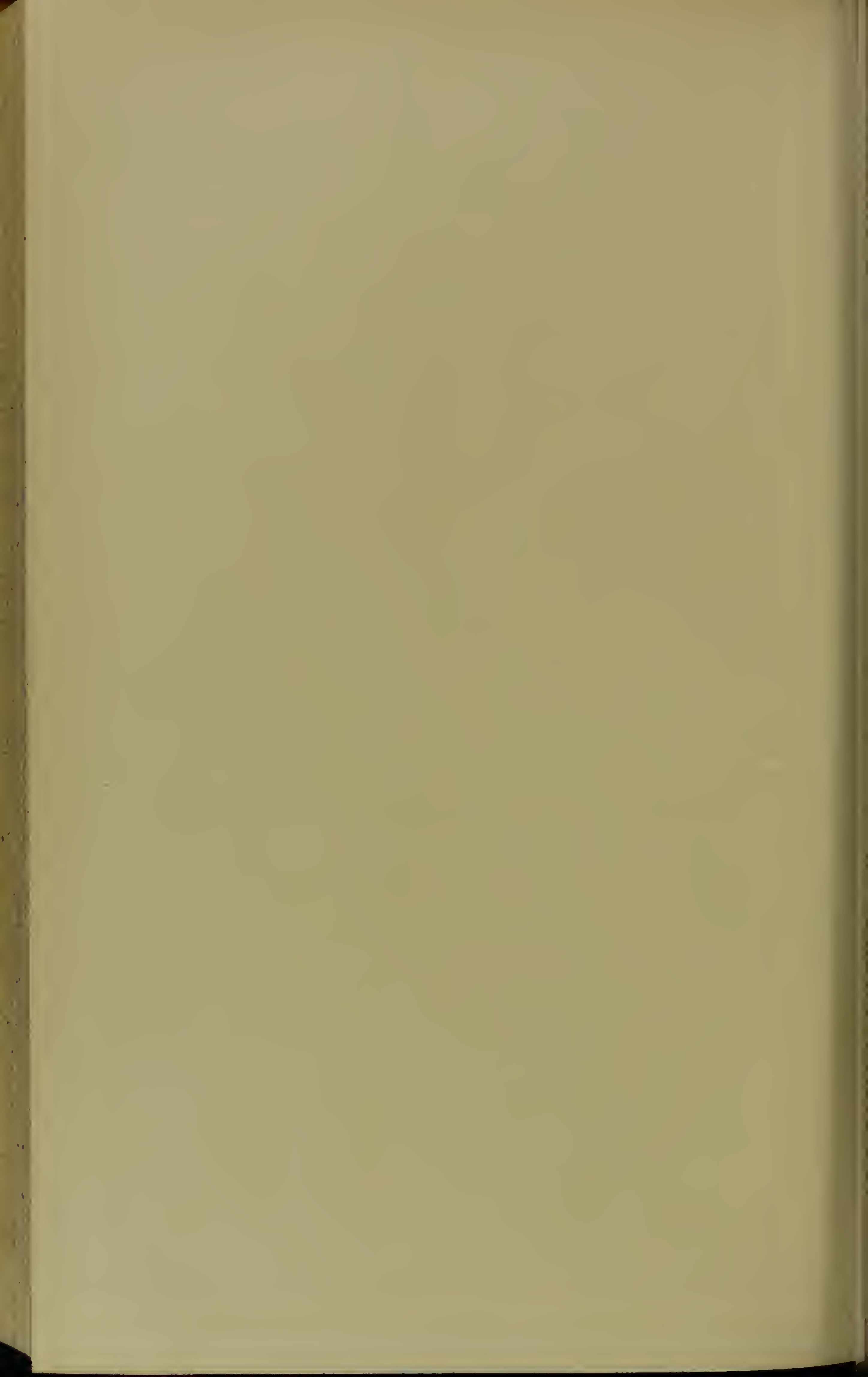
W.

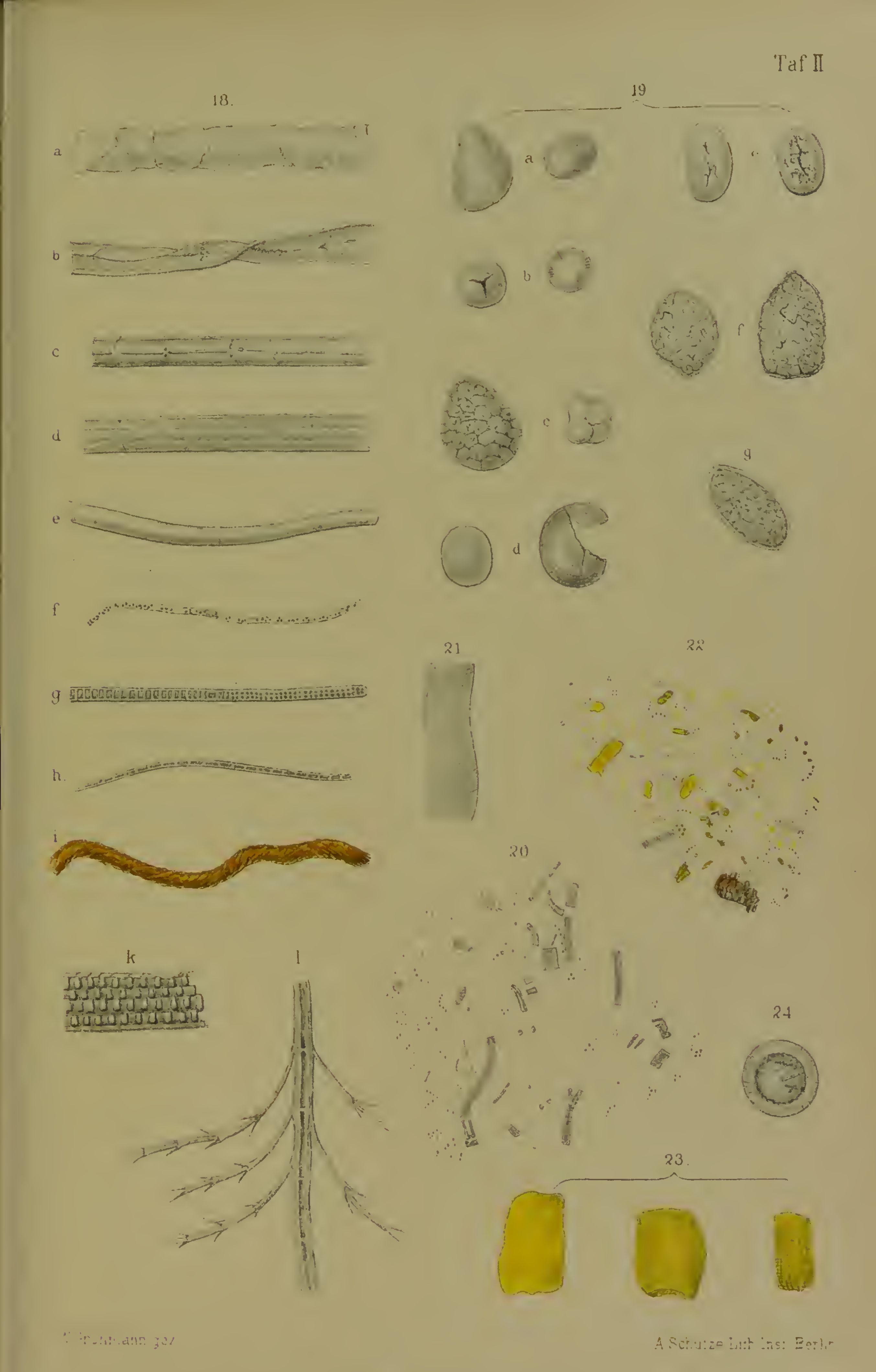
Z.

Druckfehler-Verzeichniss.

Seite 159, Zeile 1 von oben lies: 0,0013436 g, statt 0,001346 g.

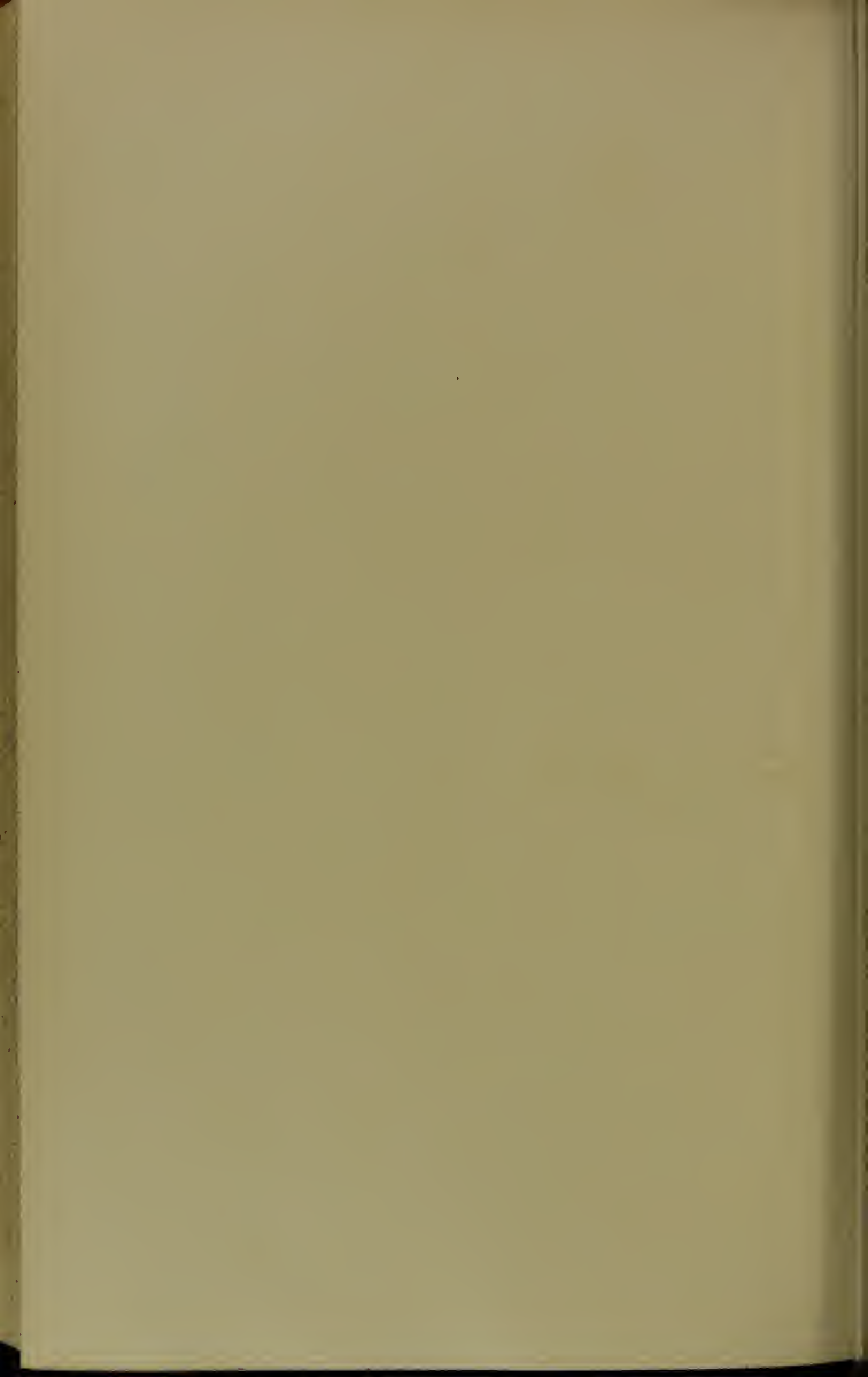

Taf I.
1.
2
3
4
6
5
8
9
10
13
12
14
15.
11.
17.
Kubel-Tiemann-Gartner, Wasser
Friedr Vieweg & Sohn





Kubel - Tiemann Gartner Wasser

Friedr Vieweg & Sohn

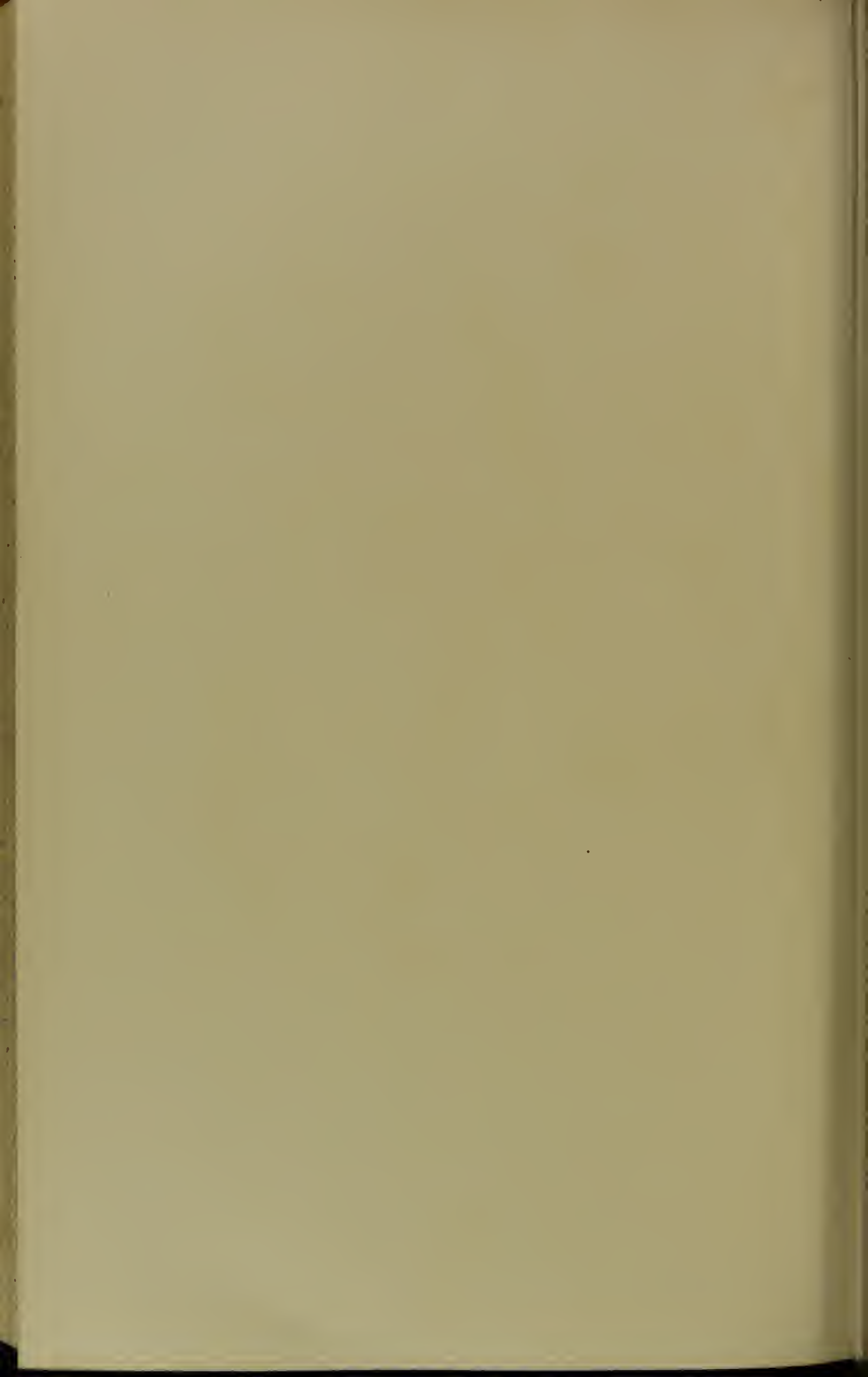




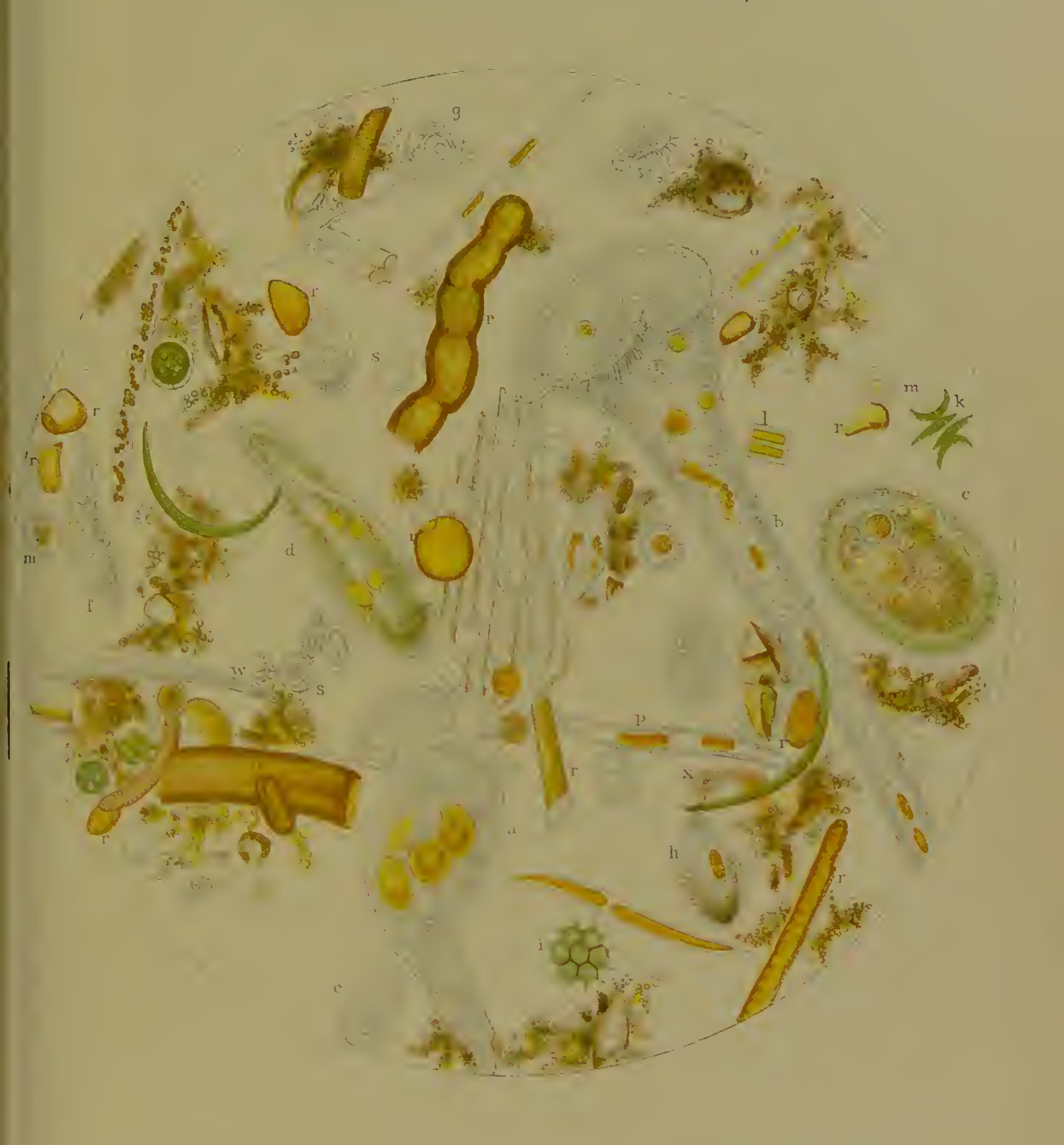
A. Schutz Lith.

Kubel Tiemann Gärtner Wasser

Friedr. Vieweg & Sohn



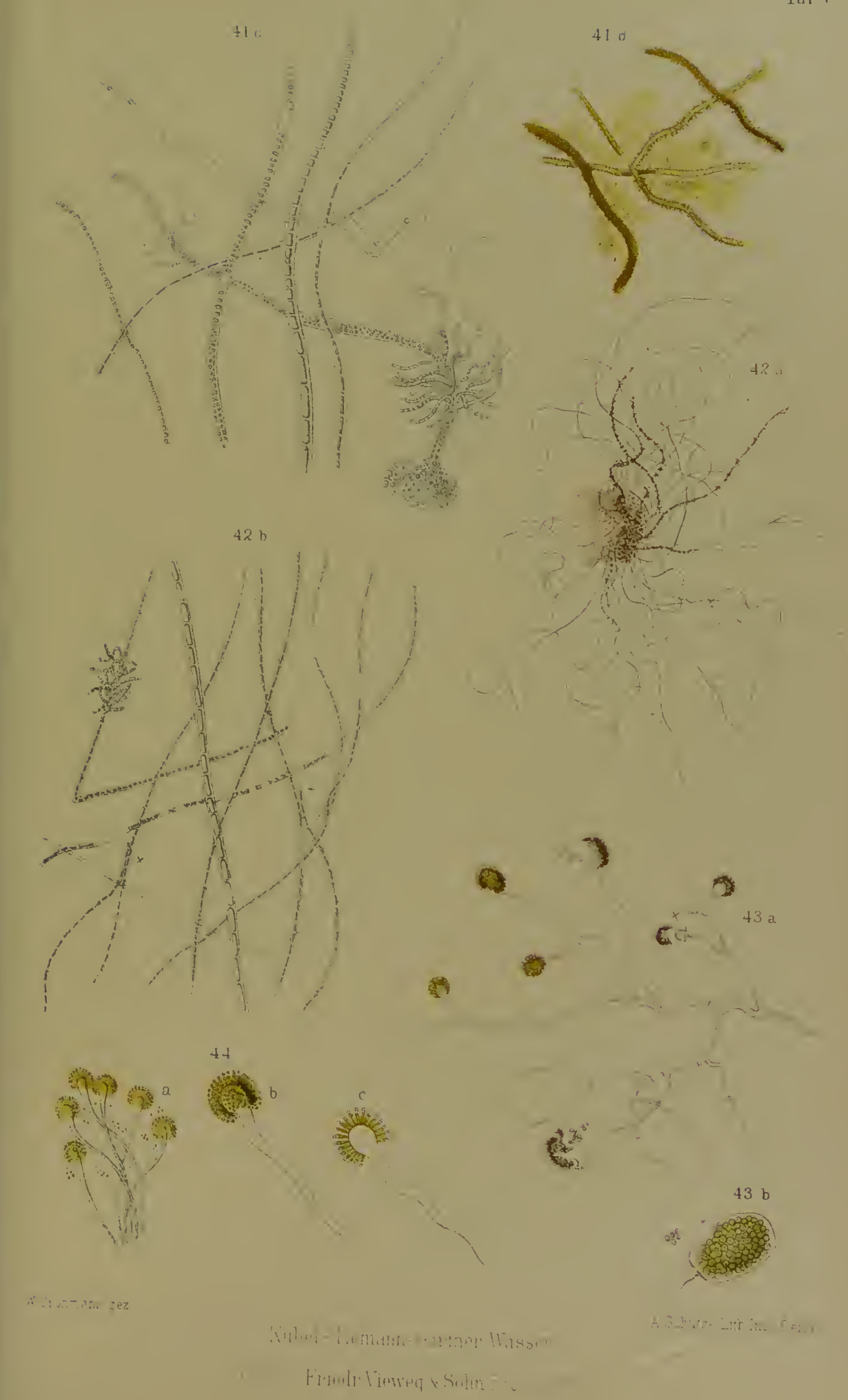
Wasser der Southwark & Vauxhall Company



a *Brachionus.*
b *Stentor Mülleri.*
c *Bursaria*
d *Paramaecium aurelia*
e. *sp*
f *Oxytricha*
g *Vorticella convallaria*
h *Coleps hirtus*
i *Pediastrum Boryanum*
k *Scenedesmus acutus*
l *Melosira varians*
m *Cyclotella operculata*
n *Navicula amphisbaena*
o *Cymatopleura Solea*
p *Nitzschia Sigmoidea*
r *Fleischpartikel*
s *Stärkekörner*
u. *Hülse eines Weizenkorns*
w *Haare vom Weizenkorn*
x. *Erdige u. organische Materie.*

Friedr. Vieweg & Sohn

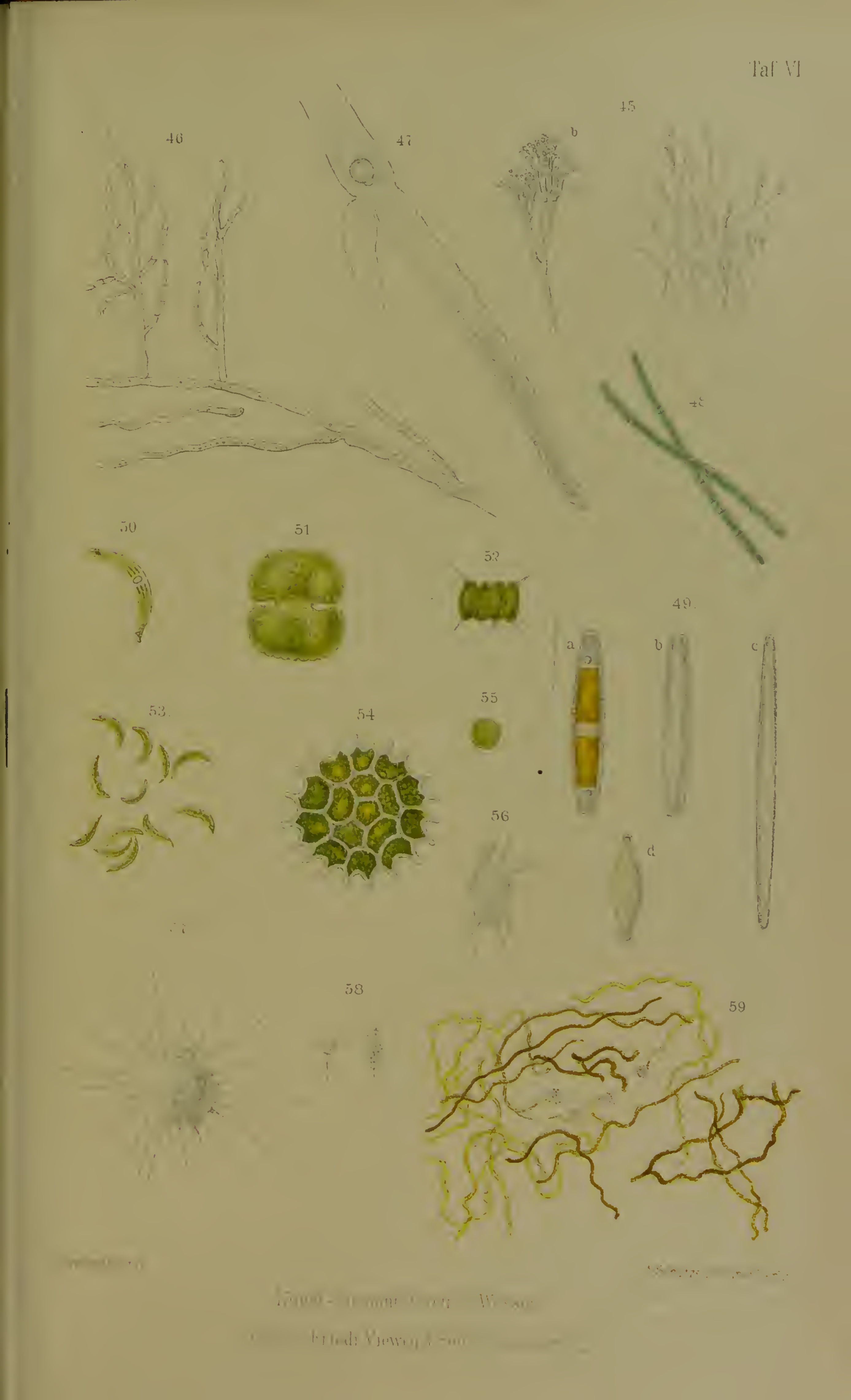




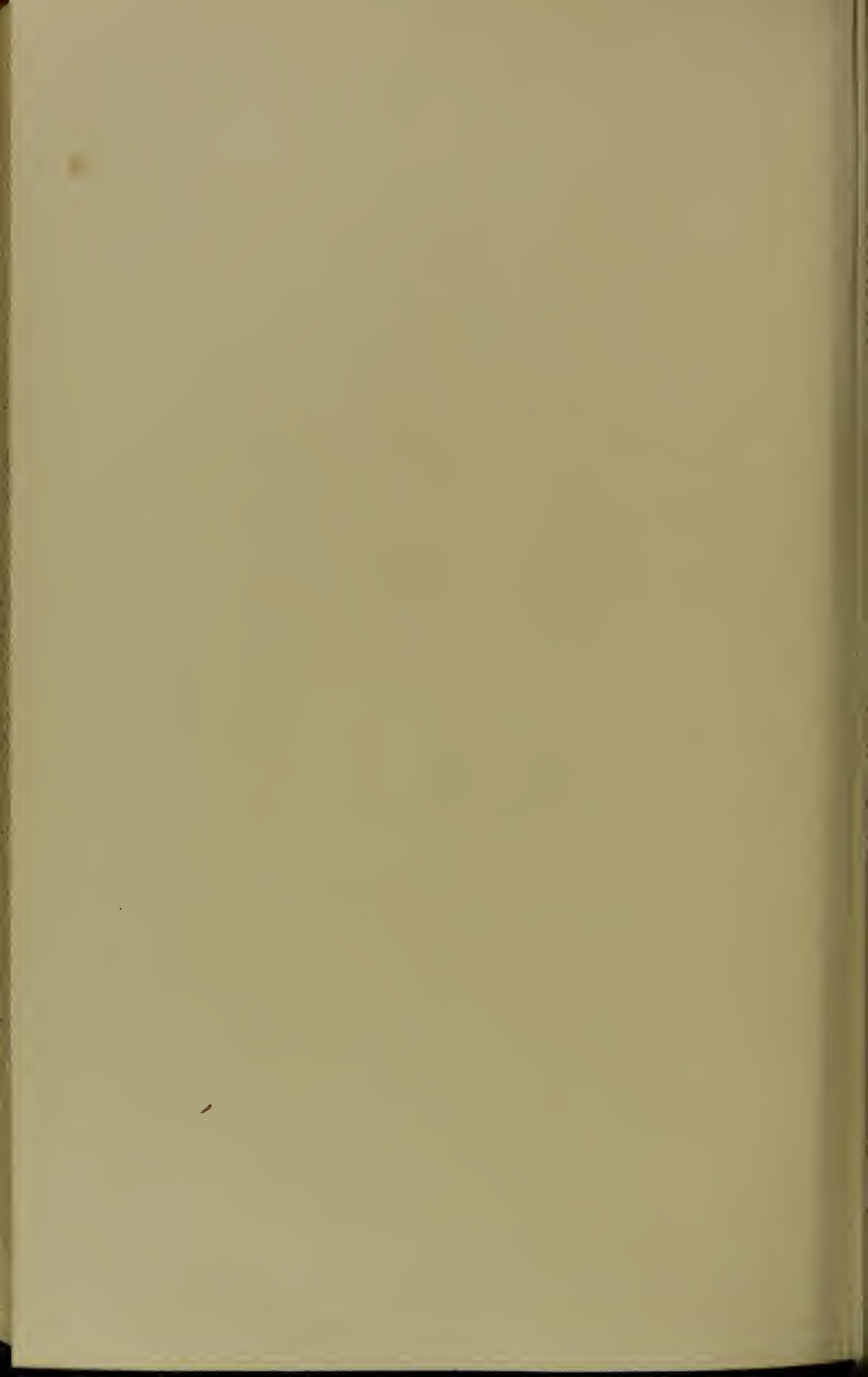
Kubel-Tiemann-Gärtner Wasser

Friedr Vieweg & Sohn





Taf VI
45
b
46
47
48
50
51
52
49
a
b
c
53
54
55
56
d
58
59



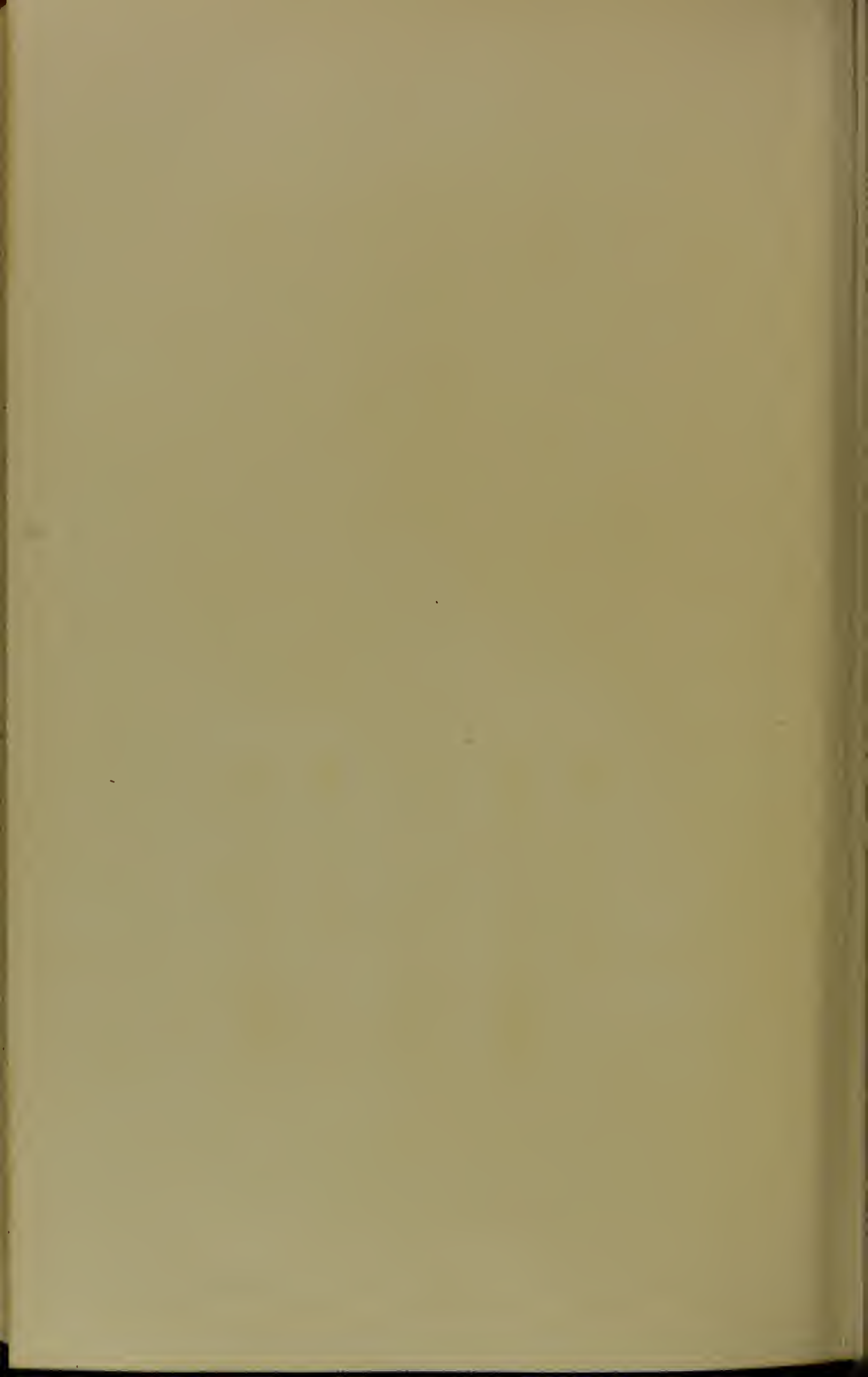

60
61
62
63
65
67
64
66
69
70
68
72
74
71
73
75
76



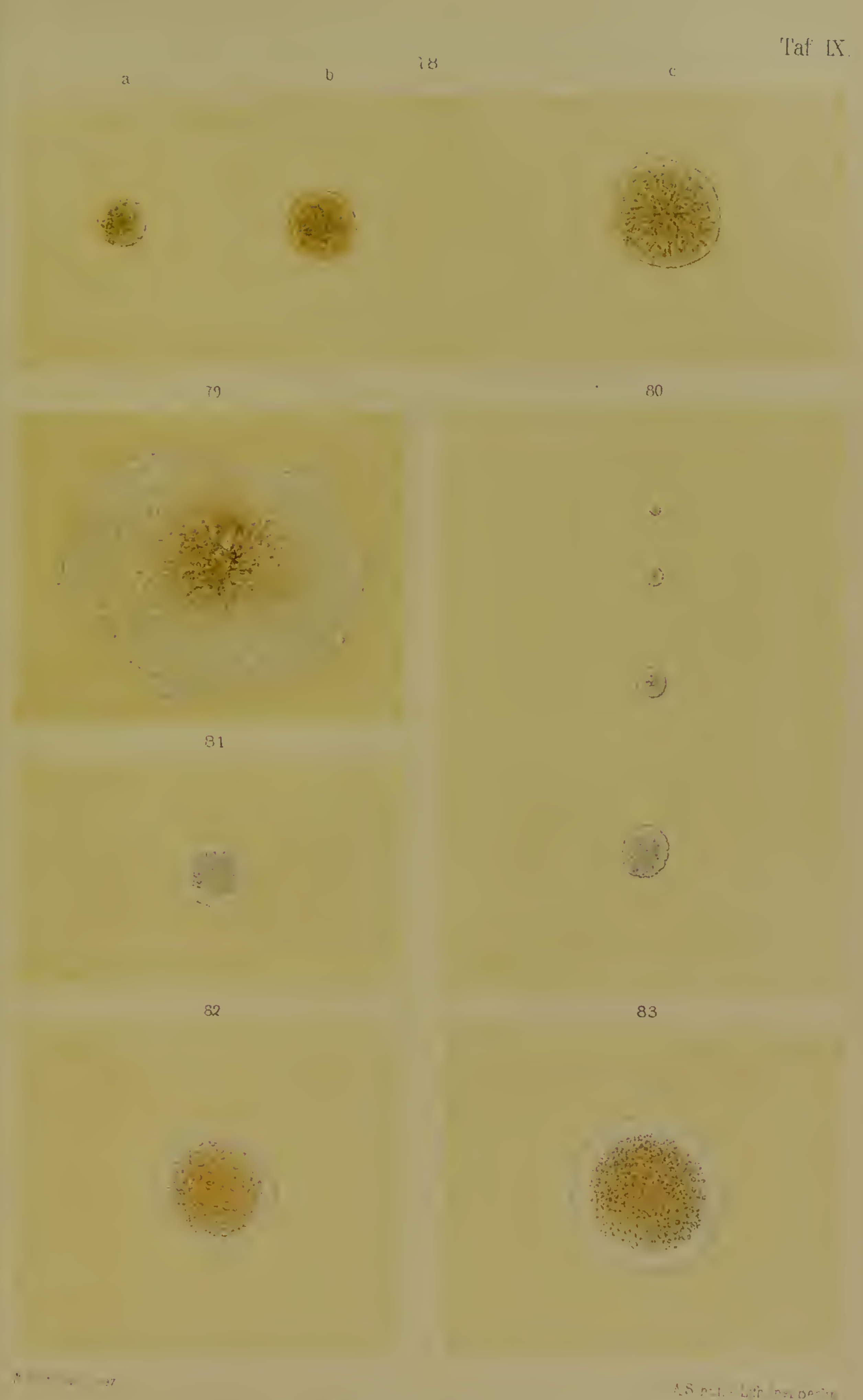


Kubel-Tiemann-Gärtner, Wasser

Friedr Vieweg & Sohn

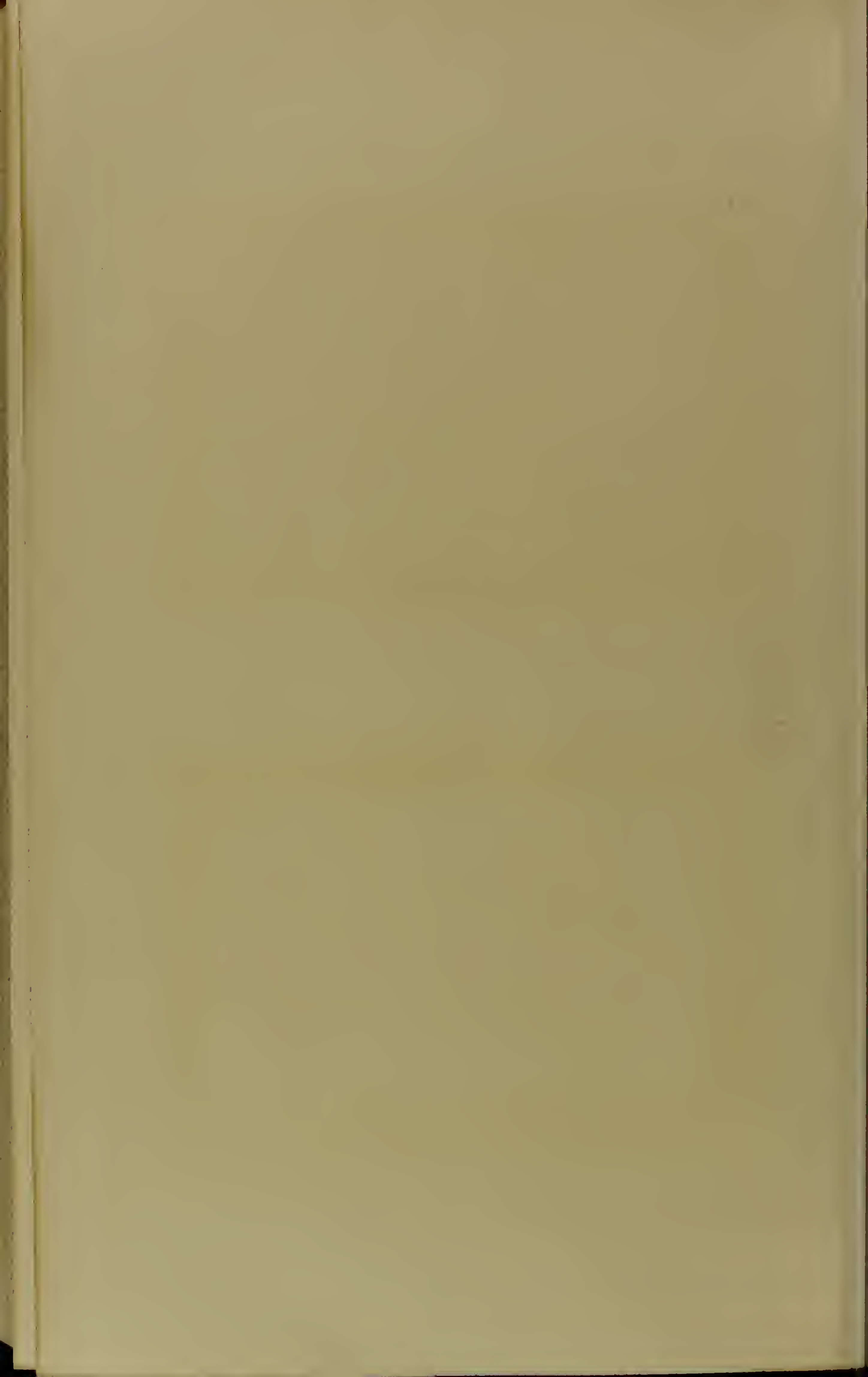


Taf. IX.

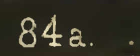


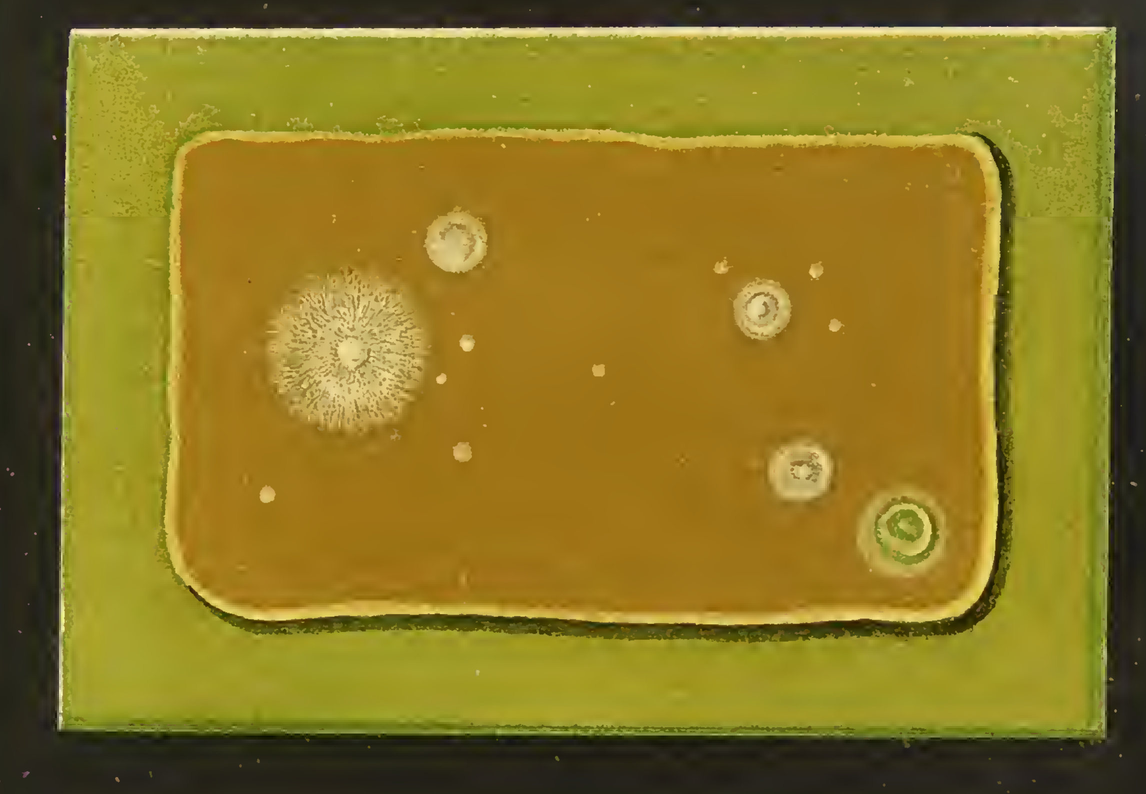
Kubel-Tiemann-Gärtner Wasser

Friedr. Vieweg & Sohn



Taf. X.





84 b.

A. Schütze lith. Inst. Berlin

Kubel-Tiemann Gärtner, Wasser

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

